
Nichtgleichgewichtsprozesse in dielektrischen Medien

Non-Equilibrium Processes in Dielectric Media

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

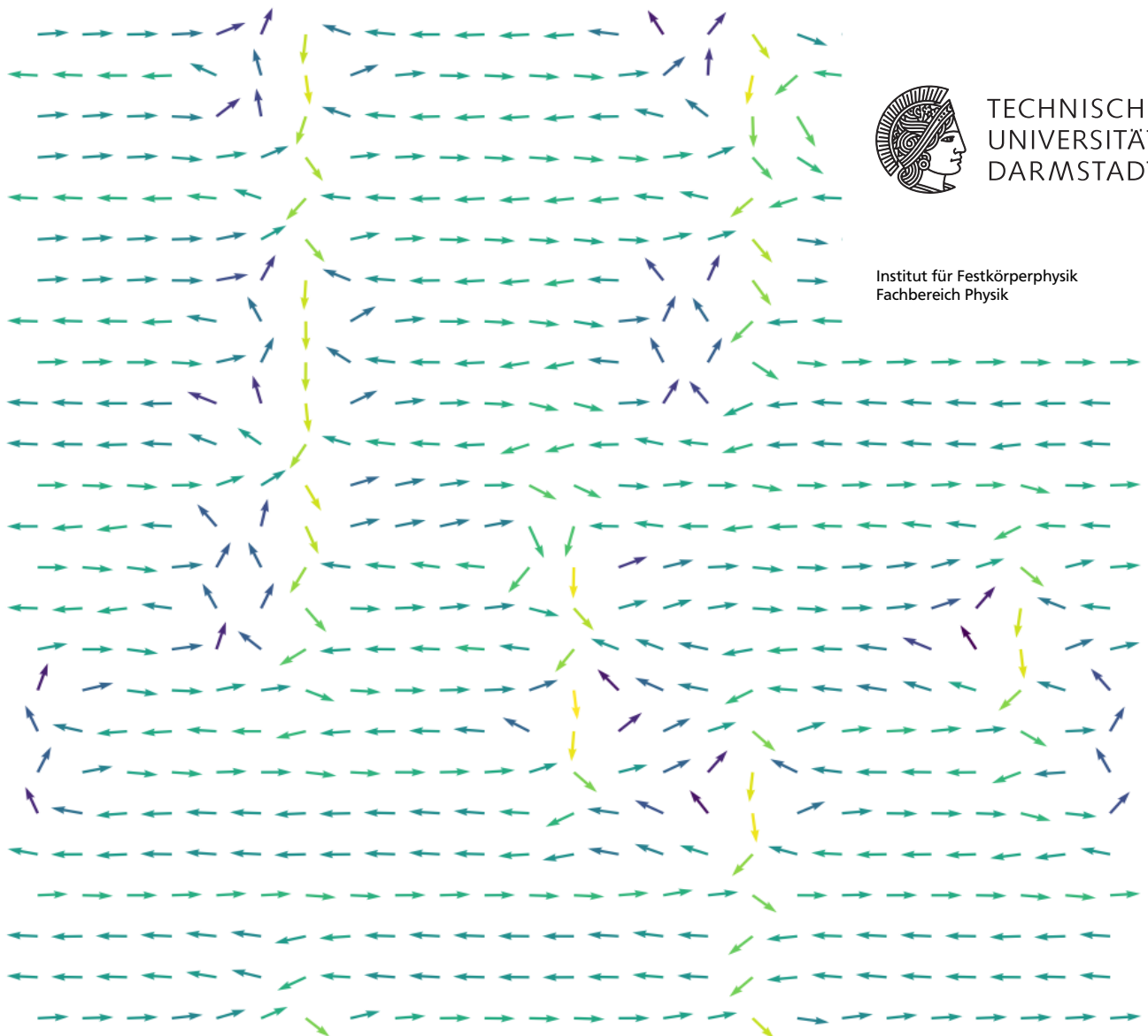
genehmigte Dissertation von Patrick Wieth aus Bad Nauheim

Tag der Einreichung: 12.11.2018, Tag der Prüfung: 10.12.2018

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ellermeier

2. Gutachten: Prof. Dr. Barbara Drossel



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Festkörperphysik
Fachbereich Physik

Nichtgleichgewichtsprozesse in dielektrischen Medien
Non-Equilibrium Processes in Dielectric Media

Genehmigte Dissertation von Patrick Wieth aus Bad Nauheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ellermeier
2. Gutachten: Prof. Dr. Barbara Drossel

Tag der Einreichung: 12.11.2018

Tag der Prüfung: 10.12.2018

Version: 7. Januar 2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-83427

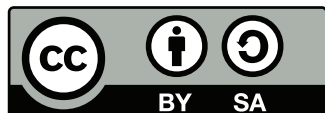
URI: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/8342>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Attribution – ShareAlike 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich im äußersten Rahmen mit den grundlegenden Unterschieden zwischen Kontinuums- und Teilchenphysik. Es wird in diesem Zusammenhang insbesondere auf die Unterschiede und die Unvereinbarkeiten eingegangen. Als konkrete Beispiele dienen in der Teilchenphysik die Molekulardynamiksimulation und in der Kontinuumsphysik das Nichtgleichgewichtsverhalten von unmagnetischen starren polaren Fluiden. Für die Molekulardynamiksimulationen wird einerseits gezeigt, wie die Forderungen einer strikten Teilchenphysik aufgegeben werden müssen, um den meisten Experimenten gerecht zu werden und in ähnlicher Weise, um Numerik anwenden zu können. Wie auch die Teilchenphysik wird die Kontinuumsphysik kurz vorgestellt, um dann polare Fluide zu modellieren. Das Ziel dieses Modells ist es eine Erklärung für den Debye-Prozess in einwertigen Alkoholen zu entwickeln. Insbesondere wird die Klassische Irreversible Thermodynamik zur Modellierung verwendet. Schritt für Schritt wird das behandelte Modell um weitere Effekte erweitert. So werden zu Beginn nur Polarisationsprozesse makroskopisch beschrieben, bis dann zum Schluss chemische Reaktionen und der Drehimpuls mit diesen auf einer mesoskopischen Skala gekoppelt werden. Das erste Modell wird in verschiedenen Asymptotiken analytisch gelöst, das heißt konkrete Randwertprobleme werden gerechnet. Außerdem werden alle Modelle numerisch gelöst und die interessanten Lösungen vorgestellt. Zum Schluss wird das Loschmidt-Paradoxon behandelt, das eine Unvereinbarkeit von Teilchen- und Kontinuumsphysik aufzeigt.

Abstract

This thesis deals with the fundamental differences between particle physics and continuum physics at its outmost scope. In this regard the differences and the incommensurate properties of these domains are discussed. The model of molecular dynamics simulation serves as a specific example for particle physics, whereas modelling of non-equilibrium processes in unmagnetic rigid polar fluids serves as a specific example for continuum physics. For molecular dynamics simulations it is shown how the constraints of particle physics theory cannot be kept if one desires to calculate numerical results and do simulations comparable to experiments. After that discussion of particle physics the continuum physics theory is presented and followed by incremental modelling of polar fluids. The aim of this modelling is to find an explanatory model for the Debye-Process in monohydroxy alcohols. Especially Classical Irreversible Thermodynamics is being used to develop this model. The model is extended step by step, starting with coupling of macroscopic polarization processes, going over to including chemical reactions and diffusion, until finally angular momentum is being coupled with the former on a mesoscopic scale. The first model is treated analytical in its asymptotic limits, where boundary value problems are solved. Furthermore these models are also treated numerically and the interesting solutions are presented. In the end the thesis explains the Loschmidt-Paradox, which defines an incommensurateness of particle and continuum physics.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
1.1. Motivation	4
1.2. Ziele	5
1.3. Vorbemerkungen	6
2. Teilchenphysik	8
2.1. Varianten	8
2.2. Punktmechanik	8
2.2.1. Newtonmechanik	8
2.2.2. Hamiltonsches Prinzip	9
2.3. Molekulardynamiksimulationen	10
2.3.1. Grundlegendes Modell	10
2.3.1.1. Lennard-Jones-Potential	11
2.3.1.2. Intramolekulare Kräfte	11
2.3.1.3. Periodische Randbedingungen	13
2.3.1.4. Drehimpulserhaltung	13
2.3.1.5. Makroskopische Kräfte	13
2.3.2. Molekulares Modell	16
2.3.3. Numerische Optimierungen	17
2.3.3.1. Darstellung von Raum und Zeit	18
2.3.4. Erhaltung des Phasenraumvolumens	19
2.3.4.1. Phasenraumvolumenerhaltung der Numerik	21
2.3.5. Fazit	22
3. Kontinuumsphysik	23
3.1. Theorie	23
3.1.1. Bilanzgleichungen	23
3.1.2. Lösungen	26
3.2. Modelle	27
3.2.1. Gasdynamik	27
3.2.2. Akustik	30
3.2.2.1. Relaxations-Gasdynamik	32
3.2.3. Relaxationsakustik	34
3.3. Klassische Irreversible Thermodynamik	35
3.4. Dielektrische Relaxation	40
3.4.1. Gekoppelte Polarisationsprozesse	42
3.4.2. Evolutionsgleichungen	46
3.4.3. Asymptotiken	48
3.4.3.1. Asymptotik für niedrige Frequenzen (LFA, low frequency asymptotics)	49
3.4.3.2. Asymptotik für mittlere Frequenzen (IFA, intermediate-frequency asymptotics)	50
3.4.3.3. Asymptotik für hohe Frequenzen (HFA, high-frequency asymptotics)	51
3.4.3.4. Übersicht über die verschiedenen Asymptotiken	52
3.4.4. Numerische Lösungen	53
3.4.5. Analogie zwischen verschiedenen Theorien	56

3.5. Gasdynamik in kompressiblen Dielektrika	57
3.6. Fazit	58
4. Der Debye-Prozess in einwertigen Alkoholen	61
4.1. Transient-Chain Modell	62
4.2. La-Ola Wellen	63
4.3. Reaktions-Polarisations-Systeme	64
4.3.1. Chemische Reaktionen	65
4.3.2. Polarisation	68
4.3.3. Kopplung zwischen Reaktion und Polarisation	69
4.3.4. Simulation und Ergebnisse	70
4.4. Diffusions-Reaktions-Polarisations-Systeme	73
4.4.1. Simulationsergebnisse	75
4.5. Dipol-Reaktions-Polarisations-System	76
4.5.1. Simulation und Ergebnisse	81
4.6. Fazit	91
5. Zusammenhang zwischen Teilchenphysik und Kontinuumsphysik	92
5.1. Überführung der Observablen	92
5.2. Reversibilität	94
5.2.1. Loschmidt-Paradoxon	94
5.2.2. Der Messprozess	95
5.2.3. Der zweite Hauptsatz im reversiblen Universum	97
5.2.4. Fazit	99
6. Ausblick	101
Literatur	102
A. Appendix	108
A.1. Abkürzungsverzeichnis	108
A.2. Danksagung	113
A.3. Lebenslauf	114

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die vorliegende Dissertation wurde vor allem von der unzureichenden Beschreibung des sogenannten Debye-Prozesses in einwertigen (*monohydroxy*) Alkoholen motiviert. Dieser Prozess wird experimentell bereits seit vielen Jahrzehnten untersucht[1] und bisher wurde keine befriedigende Erklärung gefunden.

Es handelt sich bei diesem Prozess um einen Relaxationsprozess, der vor allem in Experimenten der dielektrischen Spektroskopie beobachtet werden kann. In anderen Experimenten zeigt er sich nicht, beispielsweise in der NMR-Spektroskopie[2, 3] oder der Differenzkalorimetrie[4, 5]. In Scherrelaxationsexperimenten[6] zeigt er sich, allerdings mit deutlich abgeschwächtem Beitrag zur dielektrischen Permittivität[1]. Wir bezeichnen den Beitrag zur dielektrischen Permittivität hier zweckmäßig mit *Intensität*. Im Gegensatz zur Strukturrelaxation (α -Prozess) gibt es für die Intensität des Debye-Prozesses eine starke Abhängigkeit von der physikalischen Observablen, die ein jeweiliges Experiment misst. So zeigt sich der Debye-Prozess besonders deutlich, wenn ein Experiment das makroskopische Dipolmoment des einwertigen Alkohols misst. Obwohl das makroskopische Dipolmoment die Summe der mikroskopischen Dipolmomente darstellt, unterscheiden sich die Relaxationszeiten deutlich. In Molekulardynamiksimulationen wurde gezeigt[7], dass sowohl die Erfassung des mikroskopischen wie auch des makroskopischen Dipolmoments die α - d.h. Strukturrelaxation enthält, aber nur in dem makroskopischen Dipolmoment der Debye-Prozess erfasst werden kann. Derselbe Zusammenhang zeigt sich auch in Experimenten, wird z.B. die Autokorrelation der Orientierung von Hydroxylgruppen oder die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindungen mit NMR[1] gemessen, so zeigt sich auch dort kein Debye-Prozess. Im Gegensatz dazu zeigen Messungen der dielektrischen Relaxationsspektroskopie oder mechanischen Scherexperimenten[1] durchaus einen Debye-Prozess, da sie makroskopische Relaxationsprozesse auflösen. Überraschend hingegen ist, dass Differenzkalorimetrie[1] keine Hinweise auf den Debye-Prozess gibt, obwohl diese Messmethode in der Lage ist makroskopische Strukturveränderungen aufzulösen. Darüber hinaus wären noch die Experimente der Lichtstreuung zu nennen, bei denen es erst seit kurzem Konsens in der wissenschaftlichen Literatur[8] gibt, dass der Debye-Prozess zu sehen ist. Es lässt sich anhand der im letzten Absatz zitierten Literatur erkennen, dass das Phänomen des Debye-Prozesses in einwertigen Alkoholen experimentell schon lange bekannt ist und bereits intensiv untersucht wurde. Außerdem wurden auch vielfältige Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, die die Ergebnisse der Experimente nicht nur ergänzen, sondern auch neue Einblicke ermöglicht haben. Betrachtet man hingegen die Theorie, so lässt sich feststellen, dass lediglich intuitive Erklärungsansätze für den Debye-Prozess vorgeschlagen wurden, die bestenfalls eine grobe Abschätzung der jeweiligen Korrelationslängen, d.h. beteiligten Moleküle, erlauben. Eine quantifizierbare Theorie zur Erklärung des Debye-Prozesses wurde bisher nicht vorgeschlagen und selbst eine theoretische Beschreibung der beobachteten Messgrößen ist bis heute nicht publiziert.

Der Debye-Prozess ist nicht nur interessant, um das Verhalten der Stoffe, die ihn zeigen, genauer zu untersuchen, sondern auch als Modellprozess, um kooperative Prozesse vieler Moleküle besser zu verstehen. Solche Prozesse sieht man insbesondere beim Glasübergang d.h. bei unterkühlten Flüssigkeiten. Der Debye-Prozess bei einwertigen Alkoholen trennt sich immer deutlicher vom α -Prozess, je niedriger die Temperatur ist und er hat damit zu tun, dass viele Moleküle ein kooperatives Verhalten ausprägen. In der Literatur wurde der Zusammenhang bereits behandelt[10], aber keineswegs geklärt. Im Gegensatz zum Glasübergang sind aber nicht sämtliche Transportgrößen davon betroffen, sondern vor allem die Relaxation der Dipole. Auch ist der Debye-Prozess im Gleichgewicht beobachtbar, was für den Glasübergang nicht zutrifft. Dadurch ist es wesentlich einfacher, den Debye-Prozess lange unter denselben

Bedingungen zu beobachten, was bei instationären Nichtgleichgewichtsprozessen schwierig ist. Ganz unabhängig vom Verhalten bestimmter Stoffe ist er auch interessant, um das Verhalten von Wellen in komplexen Fluiden genauer zu untersuchen. Aufgrund der starken Intensität und niedrigen Frequenz ist zu erwarten, dass die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in solchen Medien wesentlich beeinflusst wird.

1.2 Ziele

Aus der Motivation ergibt sich als ein Ziel, diesen Debye-Prozess besser zu verstehen und einen Erklärungsansatz zu entwerfen. Dieses Ziel soll aber nicht das Hauptziel dieser Arbeit sein, sondern die konkreteste Ausprägung der Aufgabe, den Zusammenhang zwischen mikroskopischer Physik und makroskopischer Physik genauer auszuarbeiten. So sollen die Paradigmen, unter denen diese verschiedenen Theoriegebäude aufgebaut sind, betrachtet werden und ein Übergang der einen Domäne in die andere herausgearbeitet werden. Um diese sehr allgemeine Zielsetzung etwas zu konkretisieren, soll es in dieser Arbeit um eine Beschreibung von elektrisch nichtleitenden polarisierbaren Stoffen, wie z.B. Wasser oder polaren Lösungsmitteln gehen. In solchen Stoffen lassen sich dynamische Prozesse beobachten, die sich nicht ausschließlich mit

der Relaxation der Moleküle ins Gleichgewicht beschreiben lassen. Die Dynamik dieser Stoffe ist komplexer als es die einfache Struktur dieser Stoffe erwarten lässt. Unter anderem sind mikroskopische Prozesse wie die Wasserstoffbrückenbindung und Polarisationsprozesse, die auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen, die Quelle für diese Komplexität. Eine Beschreibung im Sinne der mikroskopischen Physik bietet die typischen Probleme von Vielteilchensystemen, d.h. eine Lösung der Dynamik von 10^{23} Teilchen ist praktisch nicht bestimmbar und wenn sie es wäre, dann wäre sie kaum interpretierbar. Die statistische Physik oder die Kontinuumsmechanik bieten hier die Möglichkeit die Dimensionalität der Beschreibung drastisch zu reduzieren. Aufgrund dieser Abstraktion wird eine Beschreibung nicht mehr mit fundamentalen Gesetzen der Physik durchgeführt, wodurch neue Parameter auftauchen, die die durch Experimente oder fundamentalere Simulationen festgelegt werden müssen. Da sich aber beide Theoriegebäude mit derselben physikalischen Realität beschäftigen, muss es möglich sein, die Unbekannten der makroskopischen Physik durch gezielte Auswertung der mikroskopischen Welt zu bestimmen. Den Zusammenhang zwischen diesen Domänen genauer herauszuarbeiten, ist das Hauptziel dieser Arbeit.

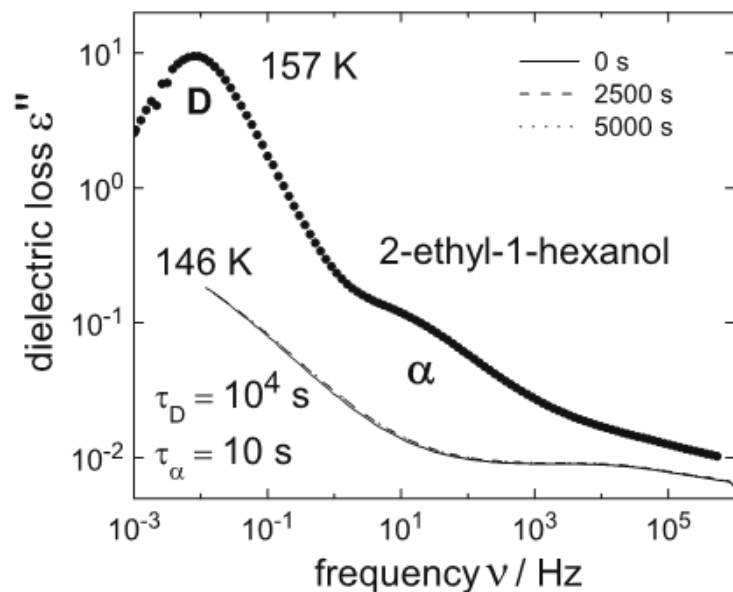



Abbildung 1.1.: Das Bild zeigt den Debye-Prozess, markiert mit einem D, im Messergebnis der dielektrischen Spektroskopie. In diesem Beispiel ist die Intensität des Debye-Prozesses zwei Zehnerpotenzen größer als die des α -Prozesses. Bildquelle[9]

1.3 Vorbemerkungen

Aus der Perspektive der makroskopischen Physik hat die mikroskopische Physik die nützliche Eigenschaft, dass viele makroskopische Größen, wie z.B. Transportgrößen oder Relaxationszeiten, aus der mikroskopischen Beschreibung ableitbar sind. Im Gegensatz dazu sind diese Größen in einer makroskopischen Physik immer Konstanten oder Funktionen, die durch ein Experiment oder eine Simulation bestimmt werden müssen. Nimmt man hingegen die Perspektive der mikroskopischen Physik ein, so hat die makroskopische Physik die wünschenswerte Eigenschaft, dass komplexe Vorgänge mit niedrig dimensionalen Modellen beschrieben werden können. In der Physik sind zahlreiche Beispiele dafür bekannt, eine ganze Klasse solcher Beispiele sind die „Mean-Field-Theorien“, die Probleme der Vielteilchenphysik auf statistische Modelle abbilden und so einen Zugang zu einer makroskopischen Lösung bieten. Als konkrete Beispiele kann man hier die Flory-Huggins-Theorie[11, 12] nennen, die die komplexe Wechselwirkung von Polymeren in einer Lösung auf einen Mischungsparameter χ reduziert, um die Gibbs-Energie G der Mischung zu beschreiben oder die Landau-Theorie[13], die durch Einführung eines Ordnungsparameters Q eine makroskopische Beschreibung von Phasenübergängen ermöglicht.

Neben diesen Beispielen für makroskopische Theorien einzelner Phänomene, gibt es auch Theorien, die weit mehr als ein Phänomen beschreiben, wie die Hydrodynamik oder die Thermodynamik. Diese Theorien beschreiben Systeme mit wenigen Dimensionen, verglichen mit mikroskopischen Theorien, die einen Phasenraum mit 10^{23} Dimensionen beschreiben müssen. In den meisten Fällen unterscheiden sich diese makroskopischen Modelle von mikroskopischen durch die Annahme eines Kontinuums. Es werden also nicht einzelne Teilchen explizit betrachtet, sondern lediglich Raumvolumenelemente mit einer bestimmten Anzahl oder Dichte dieser Teilchen. Für diese Modelle sind nicht mehr Kräfte und Teilchen fundamental, sondern Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie. Beispielsweise wird in der Gleichgewichts-Thermodynamik ein Mol Gas nicht mit je 10^{23} Orts- und Geschwindigkeitsvektoren beschrieben, sondern mit den Größen Teilchenzahl, chemisches Potential, Druck, Volumen, Temperatur und Entropie. Für diese verbleibenden sechs Größen lässt sich dann sogar noch zeigen, dass unter bestimmten Umständen nur drei Größen frei sind und die anderen sich zwangsläufig einstellen. Diese enorme Reduktion der Variablen ist natürlich mit einem starken Verlust an Information über das System verbunden. Dieser Informationsverlust stellt aber nicht ausschließlich einen Nachteil dar, so ist nach dem Sparsamkeitsprinzip (Ockhams Rasiermesser) die Theorie zu bevorzugen, die möglichst wenige Variablen und Hypothesen enthält und den zu erklärenden Sachverhalt hinreichend erklärt. Dieses Prinzip wird allein deswegen realisiert, weil in einem evolutionären Wettstreit verschiedener Theorien sich ohnehin diejenigen durchsetzen, die dem Prinzip folgen. Beispielsweise hat die Thermodynamik einen Zugang zur Funktionsweise und Optimierung eines Kühlschranks bereits vor Jahrzehnten größtenteils abgeschlossen, wohingegen eine mikroskopische Theorie heute noch nicht in der Lage ist die Dynamik der Teilchen allein in einem Element, beispielsweise dem Kompressor, zu simulieren. Hier soll sogar behauptet werden, dass Abstraktion das wesentliche Element der Erkenntnis darstellt und notwendig die vorliegende Informationsmenge reduziert. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, komplexe explizite Systeme in simpleren abstrakten Modellen zu beschreiben.

In den folgenden Kapiteln sollen die Modellkategorien *Teilchenphysik* und *Kontinuumsphysik* vorgestellt werden. In den meisten Fällen stellen kontinuumsphysikalische Modelle eine abstraktere mit weniger Variablen auskommende Beschreibung dar. Das trifft für die genannten Beispiele zu, es gibt aber auch Ausnahmen, beispielsweise Netzwerktheorien, bilden eine zugrundeliegende Dynamik durch diskrete Knoten ab, die über Verbindungen mit anderen Knoten interagieren. Ein gutes Beispiel stellt hier die Schaltungstechnik dar, sie bildet ein Kontinuum von Ladungen und Strömen auf diskrete Netzwerkelemente ab und ermöglicht eine wesentlich simplere Beschreibung als die Maxwellgleichungen. Eine Abstraktion muss demnach nicht zwingend ein Übergang von diskreten Teilchen ins Kontinuum sein. Allerdings wird auch bei dem Netzwerkbeispiel ein Übergang durch die Einführung von Bilanzgleichungen ermöglicht. Um für die Systeme von polaren Fluiden, die hier von Interesse sind, diese Übergänge durchführen zu können, sollen in den nächsten Kapiteln die zugrundeliegenden Theorien insofern erläutert



werden, dass die prinzipiellen Unterschiede zwischen ihnen klar werden. Denn diese Unterschiede sind es, die beim Übergang in eine abstraktere Beschreibung zu überwinden sind und die zu einer ungenauen oder gar unzutreffenden Beschreibung führen können.

2 Teilchenphysik

Der Ausgangspunkt der Teilchenphysik ist die Vorstellung, dass ein Atom existiert. Atom ist hier im griechischen Sinne gemeint, also eine unteilbare Entität. Nachdem man die Atome im nicht-griechischen Sinn entdeckt hat und ebenso genannt hat, stellte sich später heraus, dass diese Atome doch teilbar sind und sich in Protonen, Neutronen und Elektronen zerlegen lassen. Deshalb spricht man heute von Teilchen und wenn diese nicht mehr weiter teilbar sind, von Elementarteilchen. Die Grundannahme der Teilchenphysik ist also, dass elementare Teilchen existieren. Zwischen ihnen herrschen Kräfte oder Felder und ihre Dynamik sowie die entstehende Struktur machen unsere gesamte Realität aus.

2.1 Varianten

Es gibt nicht bloß eine Teilchenphysik, man kann mehrere Varianten unterscheiden, dazu zählen Punktmechaniken, Wellenmechaniken und Feldtheorien. Zu den Punktmechaniken gehört die Newtonsche Mechanik, Hamilton-Mechanik und die Relativitätstheorie. Der entscheidende Punkt an diesen Theorien ist, dass die modellierten elementaren Teilchen auf infinitesimal kleinen Punkten im Raum realisiert sind. Der Raum ist allerdings ein Kontinuum, d.h. der Ort einer Punktmasse kann beliebig scharf auflösbare Punkte im Raum annehmen. Im Gegensatz dazu stehen Wellenmechaniken, wie die Quantenmechanik. Die Quanten stellen hier die elementaren Teilchen dar, sie sind aber nicht als Punktmassen vorliegend, sondern als Welle. Obwohl diese Quanten nicht beliebig scharf lokalisiert sein können, ist der Raum in dem sie beschrieben werden wieder beliebig scharf auflösbar. Es gibt allerdings darüber hinausgehende Theorien, die auch den Raum quantisieren. Bleiben noch die Feldtheorien, die nur dann zur Teilchenphysik zählen, wenn es neben den namensgebenden Feldern auch noch Teilchen gibt. Die Elektrodynamik, konstatiert durch die Maxwell-Gleichungen, beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Ladungen ausschließlich mit Feldern, diese Ladungen sind aber wieder Teilchen, sogar Punktmassen. Entsprechend verhält es sich bei der Quantenfeldtheorie, die die Maxwell-Gleichungen enthält, aber Ladungen nicht als Punktmassen, sondern als Wellen definiert. Für ungeladene Teilchen gelten andere Gleichungen, die Klein-Gordon-Gleichung oder die Dirac-Gleichung. Alle Gleichungen beschreiben die Wechselwirkung von Teilchen bzw. Quanten untereinander. Dem Konzept der Teilchenphysik steht die Kontinuumsphysik gegenüber. Obwohl wir hier eine Trennung vornehmen, heißt das nicht, dass in einem Modell der Teilchenphysik keine kontinuumsphysikalischen Elemente auftauchen; so sind die Felder der Maxwellgleichungen auf einem Kontinuum definiert, im Gegensatz dazu sind die Felder der Quantenfeldtheorie quantisiert. Ähnlich verhält es sich mit Raum und Zeit, die in neueren Theorien auch quantisiert werden, so dass in diesen Theorien kein Kontinuum mehr verwendet wird. Beispiele dafür sind die Schleifenquantengravitation[14] und die M-Theorie[15]. Es lässt sich feststellen, dass in der Beschreibung der elementarsten Zusammenhänge der Natur die Kontinuumsphysik immer weiter zurückgedrängt wird und immer mehr Zusammenhänge von diskreten Elementen beschrieben werden. Im nächsten Abschnitt sollen die Newtonsche bzw. Hamilton-Mechanik als eine beispielhafte Punktmechanik vorgestellt werden, um dann im nächsten Kapitel ein konkretes Modell der Punktmechaniken vorzustellen.

2.2 Punktmechanik

2.2.1 Newtonmechanik

In einer Punktmechanik gibt es einen absoluten Raum, der mit Punktmassen (Teilchen) gefüllt ist. Punktmassen haben keine Ausdehnung und auch keine Rotation, da sich die Masse in einem Punkt befindet. Es

gelten die drei Newtonschen Axiome, die wir im Folgenden erläutern werden. Darüber hinaus existieren nur Zweiteilchenwechselwirkungen und sämtliche Wechselwirkungen sind instantan. Das erste Newtonsche Axiom besagt, dass Körper ihre Geschwindigkeit beibehalten, wenn keine Kräfte auf sie wirken. Das zweite Axiom definiert dann, wie diese Geschwindigkeit beeinflusst werden kann:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.1)$$

mit der Kraft \vec{F} , der Masse m und der Beschleunigung \vec{a} . Den Bezug zum ersten Axiom stellen wir her, indem wir die Beschleunigung als die Ableitung der Geschwindigkeit \vec{v} definieren, d.h. $\vec{v} = \dot{\vec{a}}$. Das 2. Newtonsche Axiom hat den absoluten Raum zur Folge, sowie dass Punktmassen in ihrer Bewegungsrichtung verharren, man kann durch Einsetzen von $\vec{F} = 0$ erkennen, dass das 1. Newtonsche Axiom auch in diesem Gesetz steckt.

Ferner gilt:

$$\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21} \quad (2.2)$$

mit der Kraft \vec{F}_{12} , die von Teilchen 1 auf Teilchen 2 ausgeübt wird. Dieses Gesetz enthält das dritte Newtonsche Axiom *actio = reactio* und hat Zweiteilchenwechselwirkung zur Folge.

Für die Kräfte gilt darüber hinaus das Superpositionsprinzip, manchmal auch als viertes Newtonsches Gesetz bezeichnet:

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \dots + \vec{F}_n \quad (2.3)$$

Dementsprechend gilt die Impulserhaltung. Besitzen die das System konstituierenden Teilchen neben Masse auch noch Ladung, so finden sich in einer Punktmechanik die folgenden Fundamentalkräfte:

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.4)$$

$$\vec{F}_G = m\vec{g} \quad (2.5)$$

mit der Ladung q , dem elektrischen Feld \vec{E} , der Geschwindigkeit \vec{v} , dem Magnetfeld \vec{B} und dem Gravitationsfeld \vec{g} . Die jeweiligen Kräfte bezeichnet man als Lorentzkraft \vec{F}_L und Gravitationskraft \vec{F}_G .

Um die beiden Kräfte zu bestimmen, benötigt man die zugrunde liegenden Felder:

$$\vec{g} = -G \frac{m}{r} \frac{\vec{r}}{r} \quad (2.6)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \frac{\vec{r}}{r} \quad (2.7)$$

mit der universellen Gravitationskonstante G , dem Abstand zwischen wechselwirkenden Teilchen \vec{r} und der dielektrischen Vakuumpermittivitätskonstante ϵ_0 . Newton selbst hat die Lorentzkraft nicht eingeführt, da sie zu seiner Zeit noch nicht bekannt war. Es ist aber eine gängige Ergänzung für die Newtonsche Mechanik so wie sie hier vorgestellt wurde und soll deshalb nicht weggelassen werden.

2.2.2 Hamiltonsches Prinzip

Alle mikroskopischen physikalischen Theorien lassen sich aus dem Hamiltonschen Prinzip bzw. Prinzip der stationären Wirkung herleiten. Dies gilt sowohl für Quantenmechanik, Maxwellgleichungen, der Allgemeinen Relativitätstheorie und für die Newtonschen Bewegungsgleichungen. Es lässt sich also gleichermaßen verwenden, um Feldtheorien oder Punktmechaniken herzuleiten.

Demzufolge gilt

$$\delta S = 0. \quad (2.8)$$

S bezeichnet hier die Wirkung, die allgemein definiert ist als

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} dt. \quad (2.9)$$

\mathcal{L} bezeichnet hier die Lagrangefunktion des Teilchensystems. Entsprechend folgt unter Verwendung der verschwindenden Variation der Wirkung die Euler-Lagrange-Gleichung, mit $\vec{v} = \dot{\vec{x}}$:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = 0. \quad (2.10)$$

Verwendet man nun die Lagrangefunktion der Mechanik und geht davon aus, dass alle Wechselwirkungen Potentiale besitzen

$$\mathcal{L}(t, \vec{x}, \vec{v}) = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 - V(t, \vec{x}), \quad (2.11)$$

und setzt ein, dass die Potentiale von physikalischen Fundamentaltheorien nicht von der Zeit abhängen, d.h. $V = V(\vec{x})$, so ergeben sich die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m \ddot{\vec{x}} = -\nabla V. \quad (2.12)$$

Die Verwendung des Hamiltonschen Prinzips zur Konstruktion dieser Theorie hat zur Folge, dass das Noether-Theorem gilt. Demnach hat jede Symmetrie der Wirkung eine physikalische Erhaltungsgröße zur Folge und umgekehrt. Für die Newtonsche Mechanik gilt aufgrund der Homogenität der Zeit die Energieerhaltung, wegen Homogenität des Raums gilt Impulserhaltung und die Isotropie des Raums hat Drehimpulserhaltung zur Folge. Diese hinreichend bekannten Zusammenhänge werden im nächsten und weiteren Kapiteln noch gebraucht werden, dort werden die Auswirkungen dann genauer ausgearbeitet.

2.3 Molekulardynamiksimulationen

2.3.1 Grundlegendes Modell

Molekulardynamiksimulationen (MD-Simulationen) sollen hier ein besonderes Beispiel für die Teilchenphysik darstellen. Bei der MD-Simulationen handelt es sich um eine Punktmechanik, wie im vorherigen Kapitel vorgestellt. Da in der MD-Simulation üblicherweise das Magnetfeld vernachlässigt wird, gilt $\vec{B} = \vec{0}$ und die Lorentzkraft, die dann Coulomb-Kraft genannt wird, vereinfacht sich zu:

$$\vec{F}_C = q \vec{E} \quad (2.13)$$

Außerdem wird auch die Gravitationskraft häufig weggelassen, was das bisher beschriebene Modell auf die Elektrostatik reduziert. Tatsächlich fehlen aber einige andere Kräfte der MD-Simulation, die im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Kräften keine Fundamentalkräfte darstellen.

2.3.1.1 Lennard-Jones-Potential

Zentral für MD-Simulationen ist die konservative Kraft, die aus dem Lennard-Jones-Potential herrührt. Hierbei handelt es sich um ein Potential, das die Wechselwirkung zwischen ungebundenen Atomen (Punktmassen), unabhängig von Ladung beschreibt. Im Allgemeinen wird das Potential definiert als:

$$V_{LJ} = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \quad (2.14)$$

Das Lennard-Jones-Potential besteht aus zwei Anteilen, einem anziehenden Beitrag und einem abstoßenden Beitrag. Der anziehende Beitrag resultiert aus temporär induzierten Dipolkräften, die zu den van-der-Waals-Kräften zählen, der Abfall des Potentials mit r^{-6} lässt sich durch Störungsrechnung analytisch herleiten. Dabei wird vom ladungsneutralen Grundzustand ausgegangen, bei dem durch Störung temporäre Dipole entstehen. Genauer handelt es sich dabei um die London-Dispersionskraft, die in MD-Simulationen nicht aus elementaren Wechselwirkungen entstehen kann, da man dazu einerseits quantenmechanisch rechnen müsste und andererseits die Elektronen explizit simulieren muss. Es gibt außerdem noch zwei weitere Beiträge zu den Van-der-Waals-Kräften, die Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen mit anderen permanenten Dipolen und die induzierten temporären Dipole mit permanenten Dipolen. Beide sind durch die Coulomb-Wechselwirkung in den MD-Simulationen enthalten, da aber Elektronen in der Simulation nicht berücksichtigt werden, beziehen sich diese Beiträge nur auf die Atome. Der Beitrag durch Elektronen ist allerdings größer und fehlt dementsprechend. Im Abschnitt 2.3.2 wird darauf genauer eingegangen. Im Lennard-Jones-Potential wird nur ein Teil der Van-der-Waals-Kräfte (VdW-Kräfte), nämlich die London-Dispersionskraft korrekt abgebildet. Diese Kraft macht den Hauptbeitrag der VdW-Kräfte aus, weswegen sie auch häufig als *eigentliche* Van-der-Waals-Kraft bezeichnet wird. Es steht noch der zweite Beitrag zum Lennard-Jones-Potential (LJ-Potential) aus, in der allgemeinen Form skaliert er mit r^{-n} , typischerweise wird für $n = 12$ gewählt. In diesem Fall spricht man vom Lennard-Jones-(12,6)-Potential, die Wahl fällt aus rechenökonomischen Gründen auf $n = 12$, da sich der Beitrag durch Quadrieren von r^{-6} ergibt und somit Rechenzeit der Simulation einspart. Da es sich bei diesem Beitrag um die Abstoßung durch das Pauli-Prinzip handelt, müsste man eigentlich einen exponentiellen Abfall verwenden, es stellt sich aber heraus, dass ein Abfall mit der zwölften Potenz genügt, um ein in der Nähe des Minimums hinreichend gutes Potential zu erhalten.

Zusammen mit dem Coulomb-Potential führt das Lennard-Jones-Potential zu den intermolekularen Kräften:

$$\vec{F}_{inter} = -\nabla(V_C + V_{LJ}) \quad (2.15)$$

2.3.1.2 Intramolekulare Kräfte

Nachdem das LJ-Potential eingeführt wurde ist es prinzipiell möglich eine stabile Simulation durchzuführen, es fehlen allerdings noch die Kräfte, die ein Molekül zusammenhalten. Diese bezeichnet man als intramolekulare Kräfte und es lassen sich drei Beiträge unterscheiden, die aus den Atombindungen herrühren. Zuerst lassen sich die linearen Federkräfte nennen, die den Abstand zwischen gebundenen Atomen auf einen Gleichgewichtswert zurückstellen.

$$V_b(x) = \frac{1}{2}k_b(x - x_b)^2 \quad (2.16)$$

Hier beschreibt x den Abstand zwischen zwei gebundenen Atomen, x_b den Gleichgewichtsabstand der Bindung und k_b die Stärke der Bindung. Diesen Kräften liegt ein harmonisches Potential zugrunde, was physikalisch unplausibel ist, da wir es hier wieder mit quantenmechanischer Wechselwirkung zu tun haben, die sich aus den kovalenten Bindungen ergibt. Es handelt sich allerdings um eine Taylorentwicklung

an der Gleichgewichtslage der Bindung, die bei kleinen Auslenkungen mit Linearisierung gut beschrieben wird. Daran lässt sich erkennen, dass MD-Simulationen die Deformation von Molekülen nicht gut beschreiben können, wenn die Bindungen extrem gestaucht oder gestreckt werden. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem nächsten Beitrag, der den Winkel zwischen zwei Atombindungen einstellt. Auch dort wird ein harmonisches Potential verwendet:

$$V_{\theta}(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_a)^2 \quad (2.17)$$

Das Potential wird vom Gleichgewichtswinkel θ_b , dem Winkel zwischen zwei Bindungen θ und der Stärke k_{θ} beschrieben. Auch hier liegt physikalisch gesehen eine Wechselwirkung resultierend aus der Quantenmechanik vor, die sich aus der Anordnung der Elektronenwolken ergibt. Ganz analog zu dem ersten Beitrag, liegt auch hier eine schlechte Beschreibung vor, wenn Moleküle stark geknickt werden. Außerdem gibt es noch einen dritten Beitrag, der sich aus der Stellung von drei Bindungen zueinander ergibt. Der Diederwinkel ist der Winkel zwischen den beiden äußeren Bindungen, die in der Ebene liegen, zu der die mittlere Bindung die Ebenennormale bildet. Das entsprechende Potential wird auch Ryckaert-Belleman-Potential genannt:

$$V_{dihedral}(\phi) = \sum_n C_n (\cos(\phi))^n \quad (2.18)$$

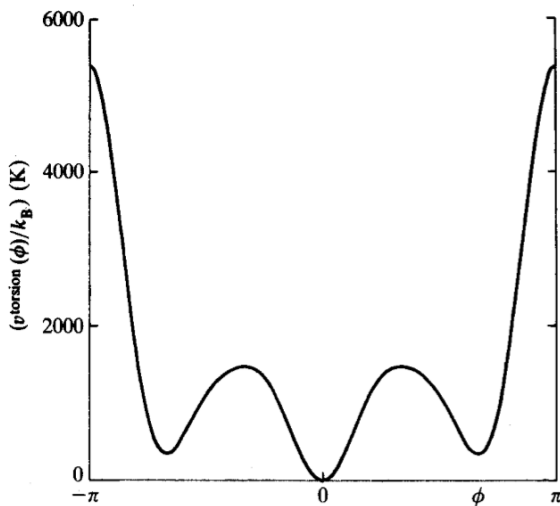


Abbildung 2.1.: Hier ist das Ryckaert-Belleman-Potential für Butan nach Gl. 2.18 abgebildet. Bildquelle[16]

Hier handelt es sich im Gegensatz zu den anderen Potentialen nicht um ein harmonisches Potential, sondern um ein periodisches Potential. Obwohl auch die Rückstellkraft des Bindungswinkels eigentlich auch eine periodische Kraft ist, spielt es dort keine Rolle, da nur kleine Auslenkungen betrachtet werden. Für das Torsions- oder Ryckaert-Belleman-Potential spielt dies aber durchaus eine Rolle, da sämtliche Stellungen eingenommen werden können. Für Moleküle mit Tetraedersymmetrie bezeichnet man die Stellungen, die den energetischen Minima entsprechen, als Cis- und Transposition. Die Maxima hingegen als Gauche-Plus und Gauche-Minus. Dass alle Stellungen eingenommen werden können, lässt sich auch aus dem Verhältnis zur thermischen Energie verstehen. Im Gegensatz zu den anderen Bindungen, ist die Bindungsenergie im Diederpotential deutlich unterhalb der thermischen Energie, wenn die betrachteten Moleküle im flüssigen Zustand sind. Es

muss noch angemerkt werden, dass hier nur die gängigsten Kräfte und deren Definitionen vorgestellt wurden. Es gibt durchaus Taylorentwicklungen, die mehr Glieder mitnehmen und Potentiale, die andere molekulare Wechselwirkungen mehr hervorheben, es hängt stark von dem Softwarepaket ab, welche Terme man verwenden kann. Wir wollen hier auch nicht die Eigenheiten verschiedener molekularer Modelle besprechen, sondern die Eigenschaften des physikalischen Systems, das bei MD-Simulation verwendet wird.

2.3.1.3 Periodische Randbedingungen

Im Prinzip kann man mit den bisher beschriebenen Kräften eine hinreichend realistische Simulation durchführen. Neben dem molekularen Modell, das im nächsten Abschnitt besprochen wird, stellt sich auch die Frage nach dem physikalischen Raum und den Randbedingungen. Es wäre mit dem bisher entwickelten Modell möglich eine endliche Menge von Atomen im Vakuum zu simulieren, dies ist tatsächlich aber nur selten von Interesse. Lassen wir uns aber trotzdem darauf ein, so entstehen selbst in diesem einfachen Fall ein paar Probleme. Nehmen wir zum Beispiel einen Flüssigkeitstropfen im Vakuum an. Es ist kaum zu vermeiden, dass aufgrund der Fluktuation sich hin und wieder einzelne Moleküle vom Tropfen lösen und dann in den unendlich leeren Raum wegfliegen. Man möchte aber in einer Simulation über einen längeren Zeitraum denselben Flüssigkeitstropfen beobachten. Es wäre nun z.B. möglich eine harte Wand einzuführen, die das Molekül reflektiert, wenn es dagegen fliegt. Dieser Ansatz ist aber problematisch, denn der eigentliche Flüssigkeitstropfen, den man untersuchen möchte, würde dann auch gegen diese Wand stoßen und die Observablen, die man untersuchen möchte, würden durch diese Wechselwirkung mit der Wand verändert werden. Dasselbe gilt wenn man ein Volumen komplett mit einem Fluid füllt. Die Wechselwirkung mit der Wand wird zwangsläufig einen Einfluss auf das Verhalten haben. Es ist allein deshalb zweckmäßiger periodische Randbedingungen einzuführen, die den Raum begrenzen, aber nicht abschließen. Es wird später noch offensichtlicher werden, warum periodische Randbedingungen sinnvoll sind.

2.3.1.4 Drehimpulserhaltung

Ausgehend von den Grundgleichungen stellen wir eine Erhaltung des Drehimpulses fest. Diese wird auch in MD-Simulationen beibehalten, sofern wir ein abgeschlossenes System vorliegen haben. Tatsächlich haben wir aber Druckkopplungen oder Wärmebäder, der größte Einfluss ist aber die Topologie. Die Drehimpulserhaltung kann nämlich nur beibehalten werden, wenn die Simulationsbox bezüglich Rotationen invariant ist. Dasselbe gilt auch für die Impulserhaltung, nur dass die Simulationsbox dann bezüglich Translation invariant sein muss. Es hängt also von der letztlich gewählten Topologie ab, welche Erhaltungsgrößen auch tatsächlich vorliegen, denn es gibt keine Topologie, die mit periodischen Randbedingungen beide Invarianzen besitzt. So kann eine sphärische Topologie zwar gegenüber Rotationen invariant sein, aber nicht gegenüber Translation. Bei einer kubischen Topologie ist es genau umgekehrt. Dieser Zusammenhang ist in der Literatur noch ausführlicher dokumentiert[16]. Die häufigste Lösung ist eine kubische Box mit Translationsinvarianz, bei der man dann regelmäßig den Drehimpuls der gesamten Box gemittelt über alle Teilchen abzieht, so dass der Drehimpuls immer Null ist.

2.3.1.5 Makroskopische Kräfte

Man gelangt schnell zur Frage, wie man eine Temperatur in der Simulation einstellen kann, so dass ein Vergleich mit Daten aus Experimenten sinnvoll wird. Die Frage nach der Temperatur impliziert sofort die Frage nach dem thermodynamischen Ensemble, welches im System vorliegt. Wir haben bereits festgestellt, dass Impulserhaltung gilt, es gilt darüber hinaus auch Energieerhaltung, denn alle Kräfte wurden von einem Potential abgeleitet und sind damit konservativ. Wir können dem System also eine innere Energie U zuordnen, die sich aus der potentiellen Energie und der kinetischen Energie zusammensetzt und konstant ist. Außerdem liegt ein absoluter Raum vor und wir haben uns für periodische Randbedingungen entschieden. Solange wir diese an feste Punkte im Raum setzen, ist auch das Volumen V der Simulation konstant. Ferner sieht unser Modell keine chemischen Reaktionen zwischen den Molekülen vor und solange wir während der Simulation keine Teilchen aus der Simulation entfernen oder hinzufügen, ist auch die Teilchenzahl N konstant. Das heißt, das System wird durch ein mikrokanoni-

sches Ensemble beschrieben, dessen natürliche Variablen U, V und N sind. In diesem Ensemble ist die Temperatur definiert als:

$$T := \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{N,V} \quad (2.19)$$

In Abschnitt 3.3 wird die zugrunde liegende Gibbs-Gleichung ausführlicher behandelt. Wir stellen also fest, dass die Temperatur gar nicht direkt eingestellt werden kann, sondern von den thermodynamischen Variablen abhängt und fluktuiert. Möchte man eine bestimmte Temperatur erreichen, so kann man die kinetische Energie aller Teilchen entsprechend erhöhen oder senken. Als unvermeidliche Folge davon wird sich auch die potentielle Energie im System ändern, da die Entropie maximiert wird. Zum einen kann es also sehr schwierig sein eine Temperatur einzustellen, die man untersuchen möchte, zum anderen handelt es sich beim mikrokanonischen Ensemble ohnehin um ein sehr künstliches System, da es mit einem Experiment korrespondiert, bei dem die Probe in keiner ihrer physikalischen Observablen mit der Außenwelt gekoppelt ist. Um also zu einem realistischeren System zu gelangen, schalten wir ein Wärmebad ein, dass die Temperatur der Simulation in Richtung eines gewünschten Werts treibt. Dies entspricht dem Übergang von einem NVE-Ensemble in ein NVT-Ensemble (kanonisches Ensemble). Realisiert wird diese Kopplung durch Kräfte, die auf alle Teilchen der Simulation oder eine bestimmte Teilchengruppe wirken. Im einfachsten Fall wird die Geschwindigkeit proportional zur Differenz zwischen aktueller und gewünschter Temperatur reskaliert, was zu einer exponentiellen Relaxation ins Gleichgewicht führt. Der Skalierungsfaktor ergibt sich als:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

mit der Zieltemperatur T_0 , der aktuellen Temperatur T , dem diskreten Zeitschritt der Simulation Δt und der Relaxationszeit der Wärmebadkopplung τ . Diese Anpassung führt zu folgender Temperaturanpassung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (2.21)$$

Hierzu gibt es einige Anmerkungen zu machen. Zuerst sollte erwähnt werden, dass es sich wie eingangs behauptet nicht um eine Kraft handelt, die auf Teilchen oder Teilchengruppen wirkt, sondern um eine Reibung. Formal lässt sich dieses Modell für ein Wärmebad aus einer Langevin Gleichung herleiten[17], die Relaxationszeit τ entspricht dem Inversen einer Dämpfungskonstante. Wir werden später das Konzept der klassischen Irreversiblen Thermodynamik (3.3) vorstellen, es soll an dieser Stelle nur angemerkt werden, dass sich ein solches Wärmebad im Sinne dieser Theorie einführen lässt. Als nächstes sollte man die Auswirkung dieser Kopplung auf das thermodynamische Ensemble betrachten. Es ist tatsächlich so, dass die gewünschte Temperatur mit dieser Kopplung erreicht und auch gehalten werden kann. Da es sich hier aber um eine geschwindigkeitsproportionale Reibung handelt, werden schnelle Teilchen stark gebremst oder beschleunigt und langsame Teilchen weniger beeinflusst. Diese Reskalierung berücksichtigt nicht das Prinzip der maximalen Entropie, die eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung zur Folge hat. Dementsprechend wird kein korrektes Ensemble erzeugt, was sich am stärksten in der Geschwindigkeitsverteilung auswirkt, in allen anderen Observablen unvermeidbar auch, aber weniger deutlich. Man bezeichnet diesen Ansatz ein Wärmebad zu implementieren als *Berendsen-Thermostat*, der sich gut eignet, um ein System in die Nähe einer gewünschten Temperatur zu bringen, da die exponentielle Relaxation dies schnell bewerkstelligt, er eignet sich aber nicht, um ein System in einem gewünschten Gleichgewichtszustand zu halten und dort zu untersuchen, da er kein realistisches thermodynamisches Ensemble erzeugt. Der am meisten verbreitete Ansatz dieses Problem zu lösen, ist der Nosé-Hoover-Thermostat[18], der auch eine geschwindigkeitsproportionale Reibung einführt:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} - \frac{p_\xi}{Q} \vec{v} \quad (2.22)$$

Die Grundgleichung 2.1 wird hier durch einen Term erweitert, der die Teilchengeschwindigkeit \vec{v} , die Größe des Wärmebads Q und die Kopplungsstärke des Wärmebads p_ξ enthält. Die Kopplung p_ξ wird nun über eine Differentialgleichung bestimmt:

$$\dot{p}_\xi = (T - T_0) \quad (2.23)$$

Dieses Wärmebad koppelt also auch umso stärker ein, je größer die Abweichung zur gewünschten Temperatur ist, zusätzlich aber über die Zeit integriert. Je länger das System in einer Richtung aus dem Gleichgewicht ausgelenkt wird, umso stärker wird die Reskalierung der Geschwindigkeiten. Man könnte sagen, dass der Berendsen-Thermostat eine relaxationsartige Kopplung darstellt und das Nosé-Hoover-Thermostat eine impulsartige Kopplung, d.h. mit Trägheit versehene Dynamik. Mit den später vorgestellten Theorien zur irreversiblen Thermodynamik, kann das Nosé-Hoover-Thermostat im Sinne der Erweiterten Irreversiblen Thermodynamik (EIT, s. 3.3) formuliert werden. Dementsprechend hat dieser Thermostat ein schwingendes Verhalten zur Folge, oszilliert ein System aber aufgrund der internen Wechselwirkungen um sein Gleichgewicht, dann beeinflusst das Nosé-Hoover-Thermostat das System weniger als ein Berendsen-Thermostat. Trotzdem erzeugt auch dieser Thermostat keine absolut ergodischen Systeme. Durch Einführen von sogenannten *Nosé-Hoover-chains*[19] ist es möglich dieses Problem zu beheben:

$$\dot{p}_\xi = (T - T_0) - p_\xi \frac{p_{\xi 2}}{Q_2} \quad (2.24)$$

$$\dot{p}_{\xi_n} = \frac{p_{\xi_{n-1}}^2}{Q_{n-1}} - k_B T - p_{\xi_n} \frac{p_{\xi_{n+1}}}{Q_{n+1}}. \quad (2.25)$$

Unglücklicherweise muss man n bis unendlich laufen lassen, damit man durch diese *Nosé-Hoover-chains* Ergodizität sicherstellt. Für eine reale Simulation ist das natürlich nicht möglich, so dass man ab einem gewissen Punkt abbricht. Mit diesem Thermostat wird man also niemals das gesamte Phasenraumvolumen abtasten können, das sich theoretisch aus dem verwendeten Hamiltonian ergibt. Für die meisten Untersuchungen ist das Fehlen eines kleinen Bruchteils des Phasenraums aber nicht von Bedeutung. Eine Alternative stellt zum Beispiel die Verwendung eines *Anderson-Thermostats*[20] dar. Dann ist Ergodizität kein Problem mehr, aber da keine global gleichmäßige Reskalierung mehr passiert, sondern einzelne Teilchengeschwindigkeiten separat angepasst werden, können Korrelationen zwischen Teilchengeschwindigkeiten verloren gehen. Dies wirkt sich insbesondere auf eine akkurate Auswertung von Transportgrößen aus[21].

Um einen gewünschten Druck einzustellen, müssen dieselben Probleme wie für die Temperatur überwunden werden. Auch hier gibt es einen *Berendsen-Barostat*, der nicht die Geschwindigkeit reskaliert, sondern die Positionen der Teilchen und der Wände der Simulationsbox. Die Größe, die dabei bis zum einen gewünschten Wert relaxiert ist der Druck anstatt der Temperatur. Entsprechend gibt es den *Parrinello-Rahman-Barostat*, der ganz analog zum Nosé-Hoover-Thermostat die relaxationsartige Kopplung des Berendsen-Barostats durch eine schwingungsartige bzw. impulsartige Kopplung austauscht. Es lässt sich also erkennen, dass spätestens an diesem Punkt Probleme mit der physikalischen Exaktheit auftauchen. Es ist zwar möglich ein NVE-System zu modellieren, bei dem sämtliche Erhaltungsgrößen unbeeinflusst bleiben und der Phasenraum korrekt abgebildet wird, allerdings hört dies auf, sobald man thermodynamische Größen einstellen möchte. Man könnte jetzt argumentieren, dass es durchaus möglich ist, weiterhin exakt zu arbeiten, sofern man bereit ist, beliebig hohen Rechenaufwand zu betreiben, in dieser Arbeit soll allerdings ein anderer Standpunkt vertreten werden, nämlich dass dies eine unvermeidliche Konsequenz ist, wenn man zwei Domänen der Physik zusammenfügt. So ist es möglich ein mikrokkanonisches Ensemble (NVE) zu beschreiben und konsequent im Rahmen einer mikroskopischen Physik zu bleiben. Möchte man aber Wärmebäder, Druckkopplungen, Teilchenaustausch oder gar chemi-

sche Reaktionen einbauen, so muss man Beschreibungen der makroskopischen Physik verwenden und kann nicht bei einer Modellierung bleiben die nur mikroskopische Wechselwirkungen berücksichtigt. Hier soll nicht behauptet werden, dass diese Bereiche unvereinbar wären, sondern lediglich, dass die Vereinigung zur Folge hat, dass sich Eigenschaften einer Domäne nicht mit Eigenschaften der anderen vereinen lassen. Wir werden dazu im Kapitel 5.2.1 noch genauere Ausführungen liefern.

2.3.2 Molekulares Modell

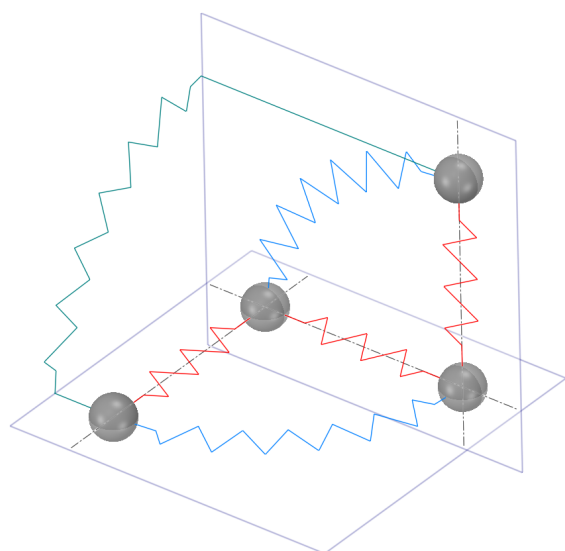


Abbildung 2.2.: Hier sind die intramolekularen Kräfte, die üblicherweise verwendet werden, mit Federn dargestellt. Die grauen Kugeln sind die Atome, die roten Federn beschreiben die Atombindungen nach Gl. 2.16, die blauen Federn die Kraft der Bindungswinkelpotentiale nach Gl. 2.17 und die grüne Feder die Kraft des Diederpotentials bzw. Ryckaert-Belleman-Potential nach Gl. 2.18.

Es wurden zwar bereits alle Kräfte vorgestellt, aber nicht deren Träger. Dementsprechend soll ein Überblick darüber hier gegeben werden. Eine MD-Simulation besteht im Kleinsten aus Atomen, die untereinander mit Lennard-Jones-Kräften wechselwirken und wenn sie geladen sind auch mit Coulomb-Kräften. Dass ein Atom tatsächlich aus einem Kern und einer Hülle besteht, wird hier ignoriert und nur die gesamte Einheit betrachtet, die Ladung ist dementsprechend die Nettoladung, die das Atom besitzt, weil es Elektronen angezogen hat oder abgegeben hat. In den meisten Fällen liegen hier Ladungen unterhalb von einer Elementarladung vor. Die Atome können mit anderen Atomen gebunden sein, dadurch lässt sich ein Molekül nachbilden. In einer Simulation können unterschiedliche Molekülsorten sein, ein Typ kann das Lösungsmittel bilden, in dem man andere Moleküle studieren möchte. Man kann sich an dieser Stelle die Frage stellen, ob die Wahl des kleinsten physikalischen Objekts nicht arbiträr ist und man nicht Moleküle als kleinste Einheit hätte nehmen können oder um ins Kleinere zu gehen, Elektronen noch explizit hätte mitnehmen können. Tatsächlich ist es so, dass in manchen Simulationen Moleküle vergrößert werden und nicht Atome, sondern Abschnitte eines Moleküls als eine Punktmasse betrachtet werden. Man bezeichnet das dann als *Coarse-*

Graining und damit ist es möglich größere Polymere oder Proteine schneller zu simulieren, natürlich auf Kosten einer weniger exakten Strukturbeschreibung und möglicherweise schlechterer Abbildung des dynamischen Verhaltens. Eine entsprechende Parametrisierung der Kräfte und Moleküle zu finden ist ein ganzer Forschungsbereich und eine sinnvolle Alternative zum jahrzehntelangen Warten, bis ausreichend schnelle Hardware verfügbar ist. Geht man hingegen ins Kleinere und möchte beispielsweise zusätzlich noch Elektronen explizit simulieren, so stößt man auf eine physikalische Grenze. Eine akkurate Beschreibung der Elektronendynamik ist ohne Berücksichtigung der Quantenmechanik kaum möglich, insbesondere in einem gebundenen System wie Molekülen. Im Wesentlichen lassen sich die Wasserstoffatome als die Grenzgänger bezeichnen, sie sind noch groß genug, um explizit simuliert zu werden, ohne die Quantenmechanik berücksichtigen zu müssen. Sie sind aber auch klein genug, um mit den Atomen, mit denen sie verbunden sind, zusammengefasst zu werden. Der typische Fall ist das Kohlenstoffatom, dessen Wasserstoffatome mit ihm zusammengefasst werden, so wird beispielsweise ein Ethanmolekül aus zwei Methylatomen (CH_3) aufgebaut, anstatt aus zwei Kohlenstoffatomen und sechs Wasserstoff-

fatomen, man spricht in diesem Fall nicht von Coarse-Graining, sondern von *United-Atoms*. An diesem Beispiel lässt sich sehen, dass die Anzahl der simulierten Atome von acht auf zwei reduziert werden kann, was eine wesentlich schnellere Berechnung möglich macht.

Nachdem man den molekularen Aufbau festgelegt hat, werden die notwendigen Kraftfelder aus quantenmechanischen Simulationen bestimmt. D.h. die Zustandsfunktion eines Moleküls wird mit sogenannten *ab-initio* Simulationen näherungsweise bestimmt und die Federkonstanten zwischen den Atomen werden aus einer solchen Simulation bestimmt. Mit derselben Vorgehensweise findet man die Konstanten für die Lennard-Jones Potentiale, die Partialladungen für die Coulombwechselwirkung und die Konstanten für die periodischen Potentiale wie beispielsweise das *Ryckaert-Belleman-Potential*. Diese *ab-initio* Simulationen bedeuten im Wesentlichen eine Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem gewählten molekularen Aufbau. In der einfachsten Variante wird eine Linearkombination von Atomorbitalen angesetzt (LCAO-Methode[22]) und mit der Born-Oppenheimer Näherung die elektronische Struktur bestimmt. Es gibt zahlreiche Weiterentwicklungen und andere Ansätze dazu, dies ist ein weiteres komplexes Forschungsgebiet, das hier nicht dargestellt werden soll.

2.3.3 Numerische Optimierungen

Auf den ersten Blick könnte man vermuten, dass sich die numerische Implementierung, d.h. die verwendeten Algorithmen als sehr einfach herausstellen, zumindest für eine physikalische Simulation. Das liegt daran, dass keine partiellen Differentialgleichungen gelöst werden, wie in vielen anderen Simulationen, beispielsweise Finite-Elemente-Methoden, sondern lediglich paarweise Wechselwirkungen zwischen diskreten Punktmassen zu diskreten Zeitschritten bestimmt werden. Es würde also genügen, in einer doppelten Schleife über alle Teilchen zu iterieren und jeweils die Kräfte auf alle anderen Teilchen zu bestimmen. Im nächsten Schritt aktualisiert man die Geschwindigkeit und setzt die Teilchen neu, woraufhin man wieder von vorne beginnt.

Tatsächlich werden aber eine ganze Reihe von Optimierungen angewendet, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die eine Gruppe stellt Optimierungen dar, die keinen Einfluss auf die simulierte Physik haben, wir nennen sie reine Optimierungen. Die andere Gruppe hingegen beeinflusst die Ergebnisse der Simulation, der Geschwindigkeitsvorteil wiegt aber den minimalen Einfluss auf die Simulationsgenauigkeit auf, wir nennen sie Approximationen. Ein Beispiel für die reinen Optimierungen ist das Ausnutzen von *actio = reactio*, um jeweils nur einmal die Kraft zu berechnen, die zwischen einem Teilchenpaar wirkt und dann mit umgekehrtem Vorzeichen auf beide anzuwenden. Im Wesentlichen halbiert diese Optimierung den Rechenaufwand. Ein anderes Beispiel ist das *neighbor searching*, das nur möglich ist, wenn es wechselwirkende Kräfte gibt, deren Reichweite begrenzt ist, d.h. ein sogenannter *cutoff* Radius existiert. Dann macht es Sinn, die Teilchen so auf Listen aufzuteilen, dass man nicht mehr für alle Teilchen prüft, ob sie innerhalb des Wechselwirkungsradius' sind, sondern lediglich Teilchen überprüft, die in benachbarten Zellen sind, d.h. die Listen entsprechen Zellen. Man spricht üblicherweise von *grid cells* und *grid search*. Nun ist es aber so, dass die Kräfte in der Natur keine maximale Reichweite besitzen, Kräfte zwischen Quarks mal ausgenommen, die hier nicht behandelt werden. Die Kräfte fallen aber mit großen Abständen immer ab, so dass sie irgendwann vernachlässigbar werden, insbesondere dann, wenn die Kräfte sowohl abstoßend als auch anziehend sein können, was außer für die Gravitationskraft immer der Fall ist. Dementsprechend gibt es eine Optimierung aus der Gruppe der Approximationen, bei der paarweise Wechselwirkungen ab einem bestimmten Radius einfach weggelassen werden, diesen Radius bezeichnen wir als Cutoff-Radius r_c . Durch diese Optimierung werden zwar Beiträge weggelassen, die sehr klein sind, allerdings gibt es aufgrund der mit steigendem Abstand zunehmenden Kugeloberfläche sehr viele Teilchen, die diese kleinen Beiträge aufweisen. Deshalb ist der Fehler dieser Approximation besonders bei Wechselwirkungen groß, die nur schwach mit dem Abstand abfallen. D.h. im konkreten Fall wird der Approximationsfehler bei der Coulombwechselwirkung wesentlich größer sein, als bei der Lennard-Jones-Wechselwirkung. Diese Optimierung wird aber trotzdem in aller Regel gemacht, da der Rechenaufwand nur noch mit $\mathcal{O}(N)$ und nicht mehr $\mathcal{O}(N^2)$ skaliert. Um den Approximationsfehler

wieder zu reduzieren, teilt man die Wechselwirkung in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Teil auf, den kurzreichweitigen kann man wie beschrieben bis r_c berechnen, den langreichweitigen Teil löst man im Fourierraum. Ursprünglich ließen sich kristalline Ordnungen durch Transformation in den Fourierraum besonders gut lösen, weshalb dieser Ansatz bereits bei analytischen Arbeiten häufig verwendet wurde. Mit Algorithmen wie Fast Fourier Transform[23] lässt sich aber auch für eine nicht-periodische Verteilung der Teilchen die Darstellung im Fourierraum schnell errechnen. Der große Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass man nur einmal die Ladungsverteilung (elektronischer Hintergrund) bestimmen muss und diesen dann für alle Teilchen verwenden kann. Man bezeichnet diese Vorgehensweise der Aufspaltung in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Teil, die dann einerseits im Ortsraum und andererseits im Fourierraum gelöst werden als *Particle mesh Ewald* Methode[24]. Um diese Methode anwenden zu können, muss die Simulationszelle sowohl ladungsneutral sein als auch hinreichend homogen. Prinzipiell lässt sich diese Methode auch für andere Wechselwirkungen anwenden, wie bspw. die Lennard-Jones-Wechselwirkung. Dies wird aber üblicherweise nicht gemacht, da dort der Approximationsfehler aufgrund des starken Abfalls mit dem Abstand sehr gering ist, für den nur mit r^{-6} abfallenden Anteil wurde dieser Approximationsfehler bereits untersucht[25]. Hierbei handelt es sich um die wichtigste Approximation, die bei MD-Simulationen verwendet wird. Eine andere bereits erwähnte stellt die Verwendung eines r^{-12} -Terms anstatt einer Exponentialfunktion im abstoßenden Anteil des Lennard-Jones-Potentials dar. Diese Optimierungen sind aber im Gegensatz zu den vorher genannten keine numerischen Implementierungen sondern stellen Approximationen dar, die bereits in das physikalische bzw. molekulare Modell eingearbeitet wurden. Dort gibt es eine ganze Menge Approximationen, die hier nicht aufgeführt werden sollen.

2.3.3.1 Darstellung von Raum und Zeit

Darüber hinaus gibt es noch eine gravierende Limitierung, nämlich dass eine Punktmechanik nur in den Positionen der Massen diskret ist, die möglichen Positionen und die Zeit sind hingegen kontinuierlich. Da aber die Computer, die die Menschheit derzeit bauen kann, lediglich diskreten Speicher besitzen, ist es nicht möglich den Raum oder die Zeit kontinuierlich darzustellen. Da nach den Erkenntnissen der Quantenmechanik unsere Welt eher quantisiert als kontinuierlich zu sein scheint, wird es einen solchen Computer vielleicht auch nie geben. Daher ist es nötig, den Raum und die Zeit zu diskretisieren. Für die räumlichen Abstände ist dies durch Repräsentation der Positionen mit floating point precision oder gar double point precision sehr gut möglich, ferner ließe sich der Approximationsfehler noch weiter reduzieren, wenn man mehr Speicher bereitstellt für die Position eines Teilchens. Diskretisierung bedeutet hier also nicht, dass die Teilchen auf ein Gitter aufgeteilt werden, es wird lediglich deren Position in einer Fließkommazahl repräsentiert. Für die Zeit gibt es andere Anforderungen, so ist es wünschenswert, die Positionen aller Teilchen zum selben Zeitpunkt abzuspeichern, die Abstände zwischen den Speicherpunkten sind dabei auch äquidistant. Die Zeit ist damit diskret, das physikalische Modell aber nicht. So werden die Bahnen der Teilchen durch Kräfte beeinflusst, die sich mit infinitesimalen Zeitintervallen verändern. Durch das Diskretisieren in der Zeit wird nicht mehr das Integral über diese Kräfte zu allen Zeitpunkten bestimmt, sondern lediglich eine konstant bleibende Kraft bis zum nächsten Zeitpunkt angenommen. Dies entspricht einer Annäherung des korrekten Integrals durch Rechtecke. Man kann diese Approximation verbessern, indem man die Kräfte \vec{F} nicht an den aktuellen Positionen der Teilchen bestimmt, sondern am Mittelpunkt auf dem Weg von der letzten zur aktuellen Position. Dies entspricht einem Übergang von Rechtecken zu Trapezen für die Integralapproximation. Es ist sogar möglich diese Verbesserung einzubauen, ohne zusätzlichen Rechen- oder Speicheraufwand zu benötigen. Dazu muss

man lediglich die Teilchenpositionen r und die Teilchengeschwindigkeiten v jeweils um einen halben Zeitschritt $\frac{\Delta t}{2}$ versetzt abspeichern. Man spricht in diesem Fall vom *Leap Frog Integrator*:

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{m}\vec{F}(t) \quad (2.26)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (2.27)$$

Neben dem Leap Frog Integrator ist auch noch der *velocity Verlet integrator* gängig. Im Gegensatz zum Leap Frog Algorithmus werden dort die Geschwindigkeiten und Positionen zu demselben Zeitpunkt bestimmt und zusätzlich noch wie beim Leap Frog Algorithmus die Geschwindigkeit zwischen zwei Zeitpunkten berechnet. Ohne makroskopische Kräfte liefern beide Algorithmen identische Trajektorien, der Verlet Algorithmus hat etwas höheren Rechenaufwand zur Folge. Je nachdem welche makroskopischen Kräfte man einbaut, d.h. welche Wärmebäder oder Barostaten man einbaut, kann es notwendig sein, Positionen und Geschwindigkeiten zur selben Zeit zu kennen. In diesen Fällen muss man den Verlet Algorithmus verwenden.

2.3.4 Erhaltung des Phasenraumvolumens

Nach den vorangegangenen Abschnitten stellt sich am Ende dieses Kapitels die zentrale Frage, wie gut MD-Simulationen funktionieren, bzw. warum sie so gut funktionieren. Aus dem Aufbau von MD-Simulationen und dem vorherigen Kapitel 2.2.2 wissen wir, dass MD-Simulationen ohne makroskopische Kräfte im Hamilton-Formalismus beschreibbar sind. Es liegt ein konservatives System vor, da alle Kräfte aus Potentialen herrühren. Daher gilt der Satz von Liouville, d.h. die Liouville-Gleichung beschreibt die Evolution des Phasenraums

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0. \quad (2.28)$$

ρ beschreibt die Phasenraumdichte, q_i und p_i die kanonischen Orts- und Impulskoordinaten des i -ten Teilchens im Phasenraum. Die Phasenraumdichte ist invariant unter Zeitentwicklung, unabhängig vom betrachteten Phasenraumvolumen. Man kann \dot{q}_i und \dot{p}_i mit den Hamiltonischen Bewegungsgleichungen durch den Hamilton-Operator H ersetzen

$$\dot{\rho}(\Gamma, t) = -\{\rho(\Gamma, t), H\} = \{H, \rho(\Gamma, t)\}. \quad (2.29)$$

Γ beschreibt die Gesamtheit der Phasenraumkoordinaten. Durch Einführung des Liouville-Operators L

$$L = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \bullet}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \bullet}{\partial p_i} \right] = \{\bullet, H\} \quad (2.30)$$

lässt sich die Gleichung umschreiben zu

$$\dot{\rho} = -L[\rho, H]. \quad (2.31)$$

Hier liegt ein System gekoppelter linearer Differentialgleichungen für ρ vor, dessen Zeitevolution wie folgt beschrieben wird

$$\Gamma(t) = e^{iLt} \Gamma(0). \quad (2.32)$$

Die zeitliche Evolution wird nur korrekt bestimmt, wenn die Zeitabstände t im Liouville-Propagator e^{iLt} infinitesimal klein sind. Wie bereits geschildert, ist dies auf Computern nicht möglich, also muss ein diskreter Zeitschritt Δt gewählt werden. Man kann diesen Propagator wie folgt aufspalten:

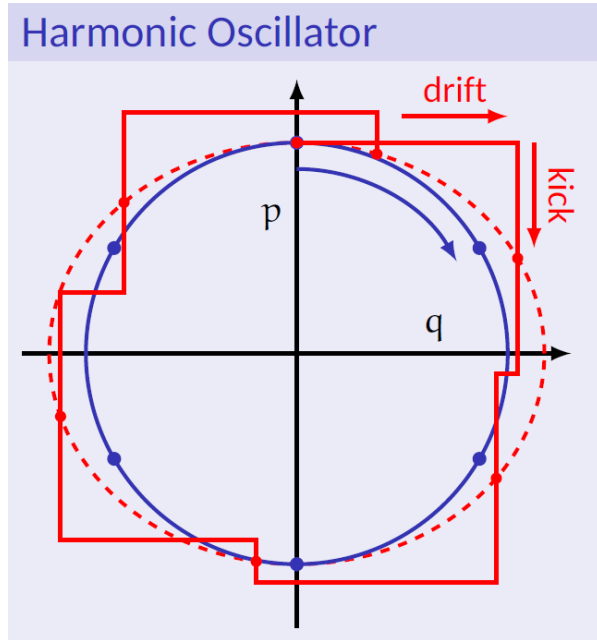
$$e^{iLt} = e^{(iL_1 + iL_2)t} \quad (2.33)$$

$$iL_1(\bullet) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \vec{F}(r_i) \frac{\partial \bullet}{\partial \vec{v}_i} \quad (2.34)$$

$$iL_2(\bullet) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \frac{\partial \bullet}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.35)$$

$$(2.36)$$

Diese beiden Operatoren L_1 und L_2 kommutieren nicht, wenn keine infinitesimalen Zeitschritte gemacht werden. D.h. es macht einen Unterschied, ob man erst L_1 anwendet, also Kräfte auf die Teilchen wirken lässt (Kick) oder ob man erst L_2 anwendet, also die Teilchen erst entsprechend ihrer Geschwindigkeiten umsetzt (Drift).



$$e^{(iL_1 + iL_2)t} \neq e^{iL_1 t} e^{iL_2 t} \quad (2.37)$$

Man kann aber auch nicht L_1 und L_2 gleichzeitig anwenden. Da L_1 die Geschwindigkeiten ändert und die Positionsänderung durch L_2 von diesen Geschwindigkeiten abhängt, macht man einen Fehler, sobald man L_1 über einen diskreten Zeitraum anwendet, da man auf dem zurückgelegten Weg kontinuierlich die Geschwindigkeit hätte anpassen müssen. Man kann auch nicht die Reihenfolge tauschen, da auch die Geschwindigkeitsänderungen von den Positionsänderungen abhängen. Sobald man also nicht-infinitesimale Zeitschritte durchführt, spaltet man L_1 und L_2 zwangsläufig auf und kann nicht mehr $iL_1 + iL_2$ anwenden. Eine andere Möglichkeit den Operator aufzuspalten ist

$$e^{iLt} \approx e^{iL_2 \frac{1}{2}t} e^{iL_1 t} e^{iL_2 \frac{1}{2}t} \quad (2.38)$$

Abbildung 2.3.: Hier sieht man die Trotter Decomposition am Beispiel des harmonischen Oszillators. Dargestellt sind die generalisierten Koordinaten p und q , die kinetische und potentielle Energie repräsentieren. Drift und Kick finden getrennt voneinander statt, die Dynamik entspricht nicht der Dynamik des exakten Hamiltonians, aber der Phasenraum bleibt erhalten und bleibt in der Nähe des korrekten Phasenraums. Bildquelle[26]

Diese Aufspaltung ist im Gegensatz zur vorherigen symmetrisch und symplektisch. Das bedeutet, dass diese Aufspaltung zwar nicht exakt dem korrekten Liouville-Operator entspricht, aber das Phasenraumvolumen bleibt erhalten und es liegen dieselben Erhaltungsgrößen vor. Man bezeichnet diese Aufspaltung als *Trotter Decomposition*. Wir haben diese Aufspaltung bereits im Kontext von *Leap Frog* gesehen, dort war der Vorteil die bessere Approximation des exakten Integrators, ohne zusätzlichen Rechenaufwand. Hier wird aber der viel wichtigere Vorteil deutlich, nämlich die Kon-

servierung des Phasenraumvolumens, auch wenn die Dynamik nicht exakt ist. Das heißt wir können Zustände konstanter Energie (NVE-Ensemble) betrachten und entfernen uns nicht im Verlauf einer Simulation immer weiter von dem ursprünglich eingestellten und gewünschten Ensemble. Diese Eigenschaft ist der wesentliche Grund, warum MD-Simulationen so gut funktionieren. Die Linearisierung des Liouville-Operator ändert den korrekten Hamiltonian in einen Pseudo-Hamiltonian, der aber immer noch alle Eigenschaften der klassischen Mechanik enthält.

Bisher haben wir nur MD-Simulationen ohne makroskopische Kräfte betrachtet, man könnte sich also fragen, was das alles bringt, wenn diese Eigenschaften wieder verloren gehen, sobald man makroskopische Kräfte einführt, denn diese sind aus der statistischen Physik motiviert und nicht aus einer auf der Hamilton-Mechanik basierenden Physik. Hierzu muss man sagen, dass es aber trotzdem möglich sein kann, ein Wärmebad oder eine Druckkopplung kompatibel mit einem Hamiltonian zu konstruieren. In aller Regel werden auch Kopplungen verwendet, die sich genau so beschreiben lassen, wie beispielsweise der Nosé-Hoover-Thermostat und nicht solche, mit denen das nicht möglich ist, wie z.B. Berendsen-Thermo oder -Barostate. Diese verändern zwangsläufig die Erhaltungsgrößen des Hamiltonians, was nicht heißt, dass es keine Erhaltungsgrößen mehr gibt, es gibt dann neue Erhaltungsgrößen, die den Einfluss des Wärmebads beinhalten und auch nützlich sind, um einen korrekten Ablauf einer Simulation zu überprüfen.

2.3.4.1 Phasenraumvolumenerhaltung der Numerik

Mit diesem interessanten Ergebnis haben wir gesehen, dass es ein numerisches Modell gibt, bei dem das Prinzip der stationären Wirkung erfüllt werden kann. Es bleibt also nur noch die Frage, ob die tatsächlich laufende numerische Berechnung dieser stationären Wirkung auch gerecht wird. Eine typische Fehlerquelle ist die sogenannte *Absorption* bei Gleitkommazahlen. Wenn zwei verschieden große Zahlen verrechnet werden, dann heben sich die Rundungsfehler in der Regel nicht weg, da Mantisse und Exponent nicht gleich groß sind. Insbesondere mit stark nichtlinearen Kräften wie denen aus dem Lennard-Jones-Potential entstehen häufig ungleiche Rundungsfehler. Der übliche Ausweg aus diesem Dilemma ist die Verwendung von Festkommazahlen[27], dies hilft hier bezüglich der Absorption, löst das Problem aber nicht generell. Zur Veranschaulichung stelle man sich ein Atom vor, das auf ein anderes zufliegt und sobald die Kräfte groß genug werden, seine Bewegungsrichtung umkehrt. Aufgrund der endlichen Auflösung wird das Atom entweder ein bisschen zu weit weg oder ein bisschen zu nah an dem anderen Atom dran sein. Beide Fälle treten statistisch gleich häufig auf, aber aufgrund des Anstiegs der Kraft in zwölfter Potenz von r , ist die Differenz zur exakten Kraft in beiden Fällen nicht gleich. Das heißt, auch wenn beide Fälle gleich oft auftreten, hebt sich die Kraft, die einmal zu hoch ist, nicht mit der Kraft, die im anderen Fall zu niedrig ist, weg.

In der Literatur wurde dieses Problem bereits behandelt[28], die vorgeschlagene Lösung beruht auf einer Formulierung mit Integern (ganzen Zahlen) für die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen und die Simulation baut auf dem Prinzip der stationären Wirkung auf, die dann nicht als Integral, sondern als diskrete Summe definiert wird. Die Verwendung von Integern ist äquivalent zur oben vorgestellten Lösung des Absorptionsproblems mit Festkommazahlen. Entscheidend ist die Formulierung der Wirkung auf diesem Zahlenraum. Prinzipiell ist es dadurch möglich das Phasenraumvolumen exakt zu erhalten, es gibt aber ein praktisches Problem, nämlich dass man die Punkte stationärer Wirkung zwar exakt bestimmen kann, zwischen diesen muss aber ein Integerwert liegen, um einen gültigen Zeitschritt durchführen zu können. Es können dann Fälle auftreten, in denen kein Integerwert zwischen zwei Punkten stationärer Wirkung liegt. Normalerweise müsste man dann ein Teilchen auf einen Ort setzen, sodass das eigentlich abgeschlossene Phasenraumvolumen verlassen wird. In diesem Fall wird die Simulation aber nicht weiter ausgeführt, sondern die Auflösung der Integer erhöht. Alternativ könnte man auch die Zeitschritte kleiner machen. Im ersten Fall steigt der Bedarf an Speicherplatz, im zweiten Fall wird der Rechenaufwand größer, im Endeffekt bedeutet beides, dass die Berechnung langsamer bzw. aufwändiger wird. Wenn man die Auflösung erhöht hat, kann die Simulation doch mit Einhaltung der Wirkungsminimierung weiterlau-

fen. Eine spannende Frage ist, ob man jemals bei einer endgültigen Auflösung ankommen wird oder ob immer wieder neue Situationen auftreten werden, die es erfordern, die Auflösung weiter zu verfeinern. Mit stark nichtlinearen Kraftfeldern wie dem Lennard-Jones-Potential ist das zu erwarten und man wird immer mehr Speicher pro Zeitschritt benötigen, je länger eine Simulation läuft.

2.3.5 Fazit

Wir haben in diesem Kapitel das Modell der MD-Simulation vorgestellt und sind dort auf zwei Grenzen gestoßen, die eine wird durch die Thermodynamik und die andere durch die Numerik gegeben. Man kann sich natürlich fragen, ob diese Betrachtungen überhaupt relevant sind und ob dort nur Verbesserungen an unbedeutenden Nachkommastellen vorgenommen werden. Tatsächlich ist es für viele Simulationen nicht relevant, es hängt entscheidend von der Fragestellung ab. Möchte man Materialeigenschaften untersuchen und stellt die Rückkehr in das gewünschte Phasenraumvolumen durch ein Wärmebad ohnehin sicher, so kann man diese Betrachtungen vernachlässigen. Es gibt aber auch einige Arbeiten[29, 27, 30] in denen diese Fehler nicht hingenommen werden können. Es ist nicht überraschend, dass es sich dabei um Betrachtungen bezüglich der Reversibilität eines System handelt und nicht um die Bestimmung von Transportgrößen bestimmter Stoffe. Reversibilität und das Loschmidt-Paradoxon spielen eine zentrale Rolle, wenn wir über Nichtgleichgewichtsphysik sprechen und wird in dieser Arbeit noch genauer besprochen werden.

Es ist aber trotzdem sehr interessant zu sehen, dass wir zwar ein physikalisches Modell für MD-Simulationen entwerfen können, das einer Hamiltonphysik entspricht, aber diese Forderungen nicht rigoros halten können, wenn wir zum einen den Einfluss der Numerik beachten oder zum anderen Thermodynamik ins Spiel bringen. Man kann zwar Wärmebäder und Druckkopplungen so definieren, dass sie auch in einem Hamiltonian aufgenommen werden können, aber die Ergodizität kann dann nur gewährleistet werden, wenn man beliebig hohen Rechenaufwand treibt, sonst ist man immer gezwungen diese zu einem gewissen Grad aufzugeben. Genauso verhält es sich mit der Numerik, wie wir im vorangegangenen Unterkapitel gesehen haben.

3 Kontinuumsphysik

3.1 Theorie

Nachdem die Teilchenphysik vorgestellt wurde, soll hier die Kontinuumsphysik bzw. -mechanik vorgestellt werden. Die wesentliche Annahme der Kontinuumsmechanik ist, dass ausgedehnte Körper mit einer kontinuierlichen Dichteverteilung ausreichend sind, um die Natur zu beschreiben. In üblichen Werken[31, 32] wird nicht davon ausgegangen, dass die Natur tatsächlich aus diesen Körpern aufgebaut ist, sondern dass dies ein praktischer Ansatz ist, um die Natur zu beschreiben - insbesondere auf makroskopischer Skala oberhalb von molekularen Größenordnungen. Genauer ist ein solcher Körper eine zusammenhängende kompakte Menge materieller Punkte. Ein materieller Punkt ist ein Punkt im Raum, an dem die Massendichte nicht verschwindet. Ein Körper wird durch eine Oberfläche begrenzt, die alle zusammenhängenden materiellen Punkte einschließen kann, aber nicht muss. Man spricht von einer materiellen Oberfläche, wenn sie Teilchen, die sich mit der Oberfläche bewegen, enthält. Es ist auch möglich beliebige Teilkörper zu betrachten, die einen Körper beschreiben, der aus einem anderen *herausgeschnitten* wurde. Dieses Konzept der Oberfläche ist in der Teilchenphysik nicht vorhanden, auch wenn man solche Oberflächen konstruieren kann, sind sie nicht wesentlich für die Theorie. Für die Kontinuumsphysik sind sie hingegen in allen Bereichen relevant. Die Bewegung dieser Körper funktioniert genauso wie in der Teilchenphysik, es ist aber zweckmäßig die *substantielle Zeitableitung* einzuführen, da man häufig Größen betrachtet, die für mitbewegte Systeme relevant sind

$$\frac{Da}{Dt} := \frac{\partial a}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla)a = \dot{a} + (\vec{v} \cdot \nabla)a. \quad (3.1)$$

Außerdem verwenden wir eine übliche Schreibweise der Kontinuumsmechanik, bei der Ableitungen wie ein Index an einen Ausdruck gehängt werden, im Gegensatz zu Indizes drucken wir ihn aber fett

$$a_x = \frac{\partial a}{\partial x}. \quad (3.2)$$

Die Zeitableitung markieren wir mit einem Punkt wie in der Physik üblich. Wirkt ein Zeitableitungsoperator auf eine ganze Klammer, drucken wir den Punkt nicht mittig oberhalb der Klammer, sondern dort wo sonst Exponenten stehen und machen ihn fett, da man ihn sonst sehr leicht übersieht

$$(a + b)^{\bullet} = \frac{\partial}{\partial t}(a + b) = \dot{a} + \dot{b}. \quad (3.3)$$

Darüber hinaus markieren wir Tensoren 2. Stufe mit einem Unterstrich, z.B. $\underline{\nabla \vec{v}}$, in diesem Beispiel ergibt sich der Tensorcharakter auch ohne die Markierung daraus, dass hier zwei Vektoren dyadisch verknüpft werden. Im Gegensatz dazu markiert ein Punkt immer ein Skalarprodukt, das die Tensorstufe senkt, z.B. $\nabla \cdot \vec{v}$ ist die Divergenz der Geschwindigkeit und hat daher keinen Unterstrich.

3.1.1 Bilanzgleichungen

Besondere Bedeutung kommt den Bilanzgleichungen zu. Häufig sind auch die bilanzierten physikalischen Observablen Erhaltungsgrößen, in diesen Fällen spricht man auch von Erhaltungsgleichungen.

Wir wollen hier erst einmal die üblichen Bilanzgleichungen der Kontinuumsmechanik vorstellen. Eine der fundamentalen Bilanzen ist die Massenerhaltung

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (3.4)$$

Mit der Massendichte $\rho(x, t)$, eine alternative Formulierung verwendet die Masse m anstatt der Dichte. Mit der substantiellen Ableitung nach 3.1 lässt sie sich auch folgendermaßen schreiben

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.5)$$

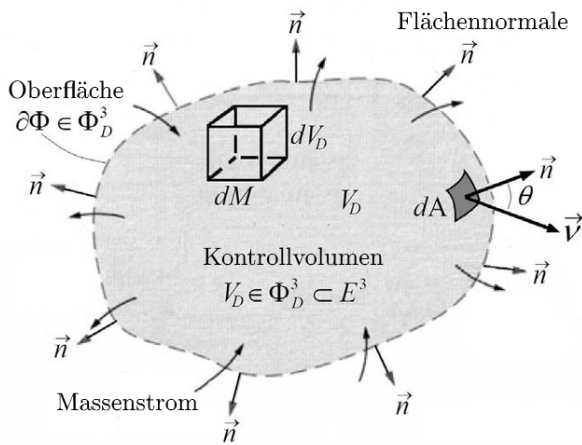


Abbildung 3.1.: Die Bilanzgleichungen beziehen sich auf ein beliebig wählbares Kontrollvolumen. Hier sind die Ströme als Massenstrom bezeichnet, die in das Kontrollvolumen über die Oberfläche $\partial\Phi$ fließen. Impuls- oder Energieströme werden genauso behandelt.

Eine intuitive Vorstellung, was die Erhaltungsgleichungen bedeuten, kann man entwickeln, wenn man sie verbildlicht. Dazu stellt man sich ein Volumen V mit einem geschlossenen Rand ∂V vor und betrachtet lokale Änderungen in V , sowie Ströme über den Rand. Die lokalen Änderungen lassen sich ausdrücken über die Zeitableitung an einem Ort $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, wohingegen sich die Ströme über eine räumliche Ableitung $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ ausdrücken lassen. Ergibt sich die Summe der Ströme und lokalen Änderungen zu null, so bedeutet das, dass die Masse an einem Ort nur zunehmen kann, wenn dort Masse hinströmt, es gibt keine *interne* Produktion von Masse. Die Notation, bei der Produktionsterme auf der rechten Seite einer Bilanzgleichung auftauchen, soll hier standardmäßig verwendet werden. So ist es möglich schnell zu erkennen, ob eine Gleichung eine Erhaltungsgröße beschreibt oder nur eine Größe bilanziert. Die zweite Variante lässt sich veranschaulichen, wenn man sich klar macht, dass der Term $\nabla \cdot \vec{v}$ Geschwindigkeitsquellen oder -senken beschreibt und die materielle Zeitableitung auch als mitbewegte Zeitableitung verstanden werden kann. Für

den Fall eines Fluids würde dieser Term dann die Veränderung der Strömung des Fluids beschreiben, die nur durch Geschwindigkeitsquellen oder -senken hervorgerufen werden kann. Ferner ist die Impulsbilanz in vielen Modellen von Bedeutung

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \underline{\sigma}. \quad (3.6)$$

Sie ist hier in einer allgemeinen Form dargestellt, mit der Volumenkraft \vec{f} , dem Cauchy-Spannungstensor $\underline{\sigma}$ und dem baryzentrischen Geschwindigkeitsvektor \vec{v} . Im starken Kontrast zur Massenerhaltung, besitzt die Impulsbilanz zwei Terme, die je nach Modell entsprechend befüllt werden können. Beispiele für Volumenkräfte sind die Gewichtskraft und Kräfte aus elektromagnetischen Feldern. Im Spannungstensor sind Kräfte enthalten, die an materiellen Oberflächen wirken, wie beispielsweise Scher-, Torsions- oder Zugkräfte, diese können durch eine materielle Oberfläche, die an ein Gas oder eine Flüssigkeit angrenzt, angelegt werden oder aber durch die internen Kräfte zwischen den Molekülen vermittelt werden. Im Gegensatz zur Massenbilanz, die eine skalare Gleichung ist, handelt es sich bei der Impulsbilanz um eine vektorielle Gleichung.

Eine weitere Erhaltungsgröße stellt die Energie dar. Obwohl die Energieerhaltung ein sehr bekanntes

Konzept ist, wird sie seltener zur Modellbildung verwendet, als die beiden vorherigen Bilanzgleichungen. Das liegt im Wesentlichen daran, dass man hier das Gebiet der Kontinuumsmechanik mindestens um die Thermodynamik erweitert, denn die Energiebilanz repräsentiert den 1. Hauptsatz der Thermodynamik. Wir betrachten hier erst mal die grundlegende Energiebilanz der Kontinuumsmechanik

$$\rho \dot{u} = \underline{\sigma}^T : \underline{\nabla \vec{v}} - \nabla \cdot \vec{q}. \quad (3.7)$$

mit der spezifischen inneren Energie u und dem Wärmestrom \vec{q} , bzw. präziser ist es vom Energiestrom \vec{q} zu sprechen. Der Geschwindigkeitsgradient $\underline{\nabla \vec{v}}$ ist ein Tensor zweiter Stufe und ergibt sich durch dyadische Verknüpfung des Nabla-Operators mit der Geschwindigkeit. Der Doppelpunkt $:$ steht für die Kontraktion, diese Operation zwischen dem Geschwindigkeitsgradienten und dem transponierten Cauchy-Spannungstensor $\underline{\sigma}^T$ ergibt ein Skalar. Dementsprechend ist die Energiebilanz eine skalarwertige Bilanz. Es lässt sich auch hier eine verbildlichte Erklärung der Terme finden, so stellt die Divergenz aus dem Energiestrom $\nabla \cdot \vec{q}$ die Energieänderung durch Energiequellen und -senken dar. Die vorher erwähnte Kontraktion stellt die durch Deformation herbeigeführte Änderung der Energie dar und in der inneren Energie wird die interne Struktur der jeweiligen Materie abstrahiert. Hier kann eine beliebig komplizierte Funktion vorliegen, die von den thermodynamischen Größen abhängt. Es hängt ganz wesentlich von der Modellbildung ab, wie die Energiebilanz letztlich aussieht. Es war bei der Impulsbilanz noch möglich, alle denkbaren Terme in zwei Gruppen aufzuteilen, dies ist hier nicht mehr möglich. Man könnte auch die Deformation in der inneren Energie unterbringen und nur zwischen dieser und der Divergenz der Energieflüsse explizit unterscheiden. Entsprechend kann man auch ganz andere Terme explizit nennen, wie beispielsweise den Beitrag elektromagnetischer Felder auf die Energiebilanz. Tatsächlich haben diese Beiträge eine Relevanz für diese Arbeit, im Gegensatz zur Deformation. Trotzdem soll hier als Ausgangspunkt die klassische Energiebilanz der Kontinuumsmechanik vorgestellt werden. Von diesem Ausgangspunkt können dann die speziellen Anforderungen unserer Modelle erarbeitet werden. Wenn wir also nochmal die innere Energie u betrachten, so müssen wir betonen, dass hier so ziemlich alles untergebracht wird, was in unserem Modell nicht explizit benötigt wird, aber implizit zu berücksichtigen ist. Das beste Beispiel stellt die Wärmekapazität dar. Im Fall des idealen einatomigen Gases kann man die innere Energie mit $u = \frac{3}{2}nRT$ hinreichend beschreiben, n beschreibt die Teilchenzahl, R ist die Gaskonstante und T die Temperatur. Tatsächlich ist die Situation viel komplexer, selbst einatomige Gase bestehen immer noch aus einem Atom, mit Kern und Hülle, der Kern besteht aus Protonen und Neutronen, die Hülle aus Elektronen. Im Fall der Kernteilchen bestehen diese aus weiteren Elementarteilchen, alle diese Teilchen stehen in Wechselwirkung, jede dieser Wechselwirkungen besitzt Moden, die je nach Temperatur zur Wärmekapazität beitragen. Trotzdem ist es möglich alle diese Wechselwirkungen durch eine universelle Gaskonstante R zu abstrahieren, so dass eine sehr einfache Zustandsfunktion u herauskommt. Natürlich wird dieses Modell falsch, sobald man sich in Temperaturbereichen bewegt, bei denen wesentlich mehr Moden angeregt werden. Im konkreten Fall bedeutet das, wenn man vom Gas zum Plasma geht, d.h. die Atomhülle von den Kernen löst, dann wird dieses Modell versagen. Auf der anderen Seite lässt sich das Modell aber erweitern, indem man vom Faktor $\frac{3}{2}$ zu $\frac{f}{2}$ übergeht und so zusätzliche Freiheitsgrade berücksichtigt. Ein mehratomiges Gas kann dann durch seine erhöhten Freiheitsgrade beschrieben werden. Bei diesem Beispiel hat sich bereits angedeutet, dass die Zustandsfunktion insbesondere bei Phasenübergängen sehr komplex werden kann.

Die Entropiebilanz trifft man häufig nur als Ungleichung an. Wir werden später noch zeigen (s. 3.3), dass sie auch als Bilanzgleichung geschrieben werden kann. Eine geläufige Form ist die Clausius-Duhem-Ungleichung[33]

$$\underline{\sigma}^T : \underline{\nabla \vec{v}} - \rho \dot{u} + \rho T \dot{s} - \frac{\vec{q} \cdot \nabla T}{T} \geq 0. \quad (3.8)$$

Mit der Temperatur T und der inneren spezifischen Entropie s . Wie in der Energiebilanz sind hier zwei physikalische Vorgänge besonders relevant. Zum einen die Deformationsrate und zum anderen die Wär-

meübertragung. Es lässt sich feststellen, dass der Beitrag der Deformation derselbe ist, der auch in der Energiebilanz auftaucht. Dementsprechend ist die Entropiebilanz eine skalarwertige Bilanz und in denselben Einheiten wie die Energie definiert. Der Wärmestrom taucht hier allerdings nur in Zusammenhang mit der Temperatur T auf. In verbildlichter Sprache heißt das, dass Wärme von selbst nur in Richtung niedrigerer Temperatur fließen kann. Andernfalls würde die Entropie sinken und dies verbietet der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der der Entropiebilanz zugrunde liegt. Ferner taucht noch die spezifische innere Energie u auf, wir bereits kennen. Die innere Entropie stellt hier eine weitere Größe dar, die eine Variable der Zustandsfunktion des Materials ist. Ganz analog zur Energiebilanz ist auch die Entropiebilanz stark abhängig davon, welches System wir modellieren möchten.

Wir wollen eine weitere Entropiebilanz bzw. -Ungleichung vorstellen, bei dem wir die Auswirkungen aus der Impulsbilanz ausblenden und stattdessen die Diffusion verschiedener Stoffe einführen. Ein typisches Beispiel sind zwei Kammern, die mit unterschiedlichen Materialien gefüllt sind und durch Öffnen einer Wand werden beide Stoffe vermischt. Eine sinnvolle Entropiebilanz für dieses Beispiel enthält die Stoffkonzentrationen oder deren Transportterme und die chemischen Potentiale der Stoffe, Deformation und Wärmestrom können wir erstmal weglassen

$$\rho \dot{u} + \rho T \dot{s} - \vec{J}_1 \cdot \nabla \mu_1 - \vec{J}_2 \cdot \nabla \mu_2 \geq 0. \quad (3.9)$$

Die Massenströme J_i sind die Transportterme des i -ten Stoffs und können nur so eingerichtet sein, dass dabei die Entropie nicht gesenkt wird, d.h. die Gefälle im chemischen Potential ausgeglichen werden. Dabei kann sich die innere Energie ändern, wenn die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte der beiden Stoffsorten sich unterscheiden. Die spezifische innere Entropie ändert sich hier zwangsläufig. Zur Veranschaulichung wollen wir eine andere Definition der Entropie verwenden. Die Entropie wird im Sinne der statistischen Physik definiert als

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (3.10)$$

Wobei hier S die globale Entropie ist, k_B die Boltzmann-Konstante und Ω die Anzahl der Mikrozustände, die den mit der Entropie assoziierten Makrozustand realisieren. Es ist offensichtlich, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände steigt, wenn man zwei unterscheidbare Teilchensorten mischt. Hier liegt bereits ein Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer Physik vor. Beide Definitionen sind völlig unterschiedlich, stellen aber dieselbe physikalische Größe dar. So ist die Definition 3.10 auf eine Teilchenphysik bezogen, bei der man die Konfiguration der Teilchen weiß, zuvor haben wir allerdings eine Definition verwendet, die im Sinne der Kontinuumsmechanik ist. Dies soll aber nur ein erster Einblick sein, wir werden noch einige Entropiebilanzen vorstellen und können hier vielleicht noch anmerken, dass man immer mit Approximationen leben muss. So ist das Beispiel mit den Kammern und der Trennwand nicht akkurat von der vorgestellten Entropiebilanz beschrieben, da beim Start des Diffusionsvorgangs zwangsläufig auch mechanische Kräfte wirken müssen, die die Moleküle in Bewegung versetzen.

3.1.2 Lösungen

Nachdem wir nun die Bilanzgleichungen kennengelernt haben, können wir feststellen, dass sie nur ein erster Baustein zur Lösung eines konkreten Problems darstellen. Nicht nur, weil man eine konkrete Wahl, insbesondere für die letzten beiden Bilanzen, für die jeweilige Problemstellung erst noch treffen muss, sondern auch weil die Bilanzgleichungen materialunabhängig sind. Außerdem ist die Entropiebilanz hier nur in Form einer Ungleichung aufgetaucht und kann daher die Aufstellung weiterer Gleichungen nur einschränken. Wir wollen aber in einem späteren Abschnitt zeigen, wie man eine praktischere Entropiebilanz herleitet.

3.2 Modelle

Bevor wir konkrete Probleme, wie beispielsweise Rand- oder Anfangswertprobleme lösen können, müssen wir uns erst für ein Modell entscheiden bzw. eines konstruieren. Wir werden hier mit einem einfachen Modell beginnen und dieses schrittweise weiterentwickeln.

3.2.1 Gasdynamik

Als erstes Beispiel wollen wir die Gasdynamik verwenden. Sie modelliert ein einfaches Fluid, das nicht viskos ist, keine Wärmeleitfähigkeit besitzt und keine Relaxation ausführt. Es ist umfassend in der Literatur behandelt worden[34, 35]. Es ist offensichtlich, dass die Massenerhaltung gilt

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (3.11)$$

In der Impulsbilanz hatten wir zwei abstrakte Terme, die hier konkret gefüllt werden

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{f} - \nabla p. \quad (3.12)$$

Für den Oberflächenterm $\nabla \cdot \vec{\sigma}$ haben wir den Druckgradient ∇p eingesetzt und den Volumenterm allgemein gelassen. Dort würden wir gegebenenfalls die Gravitation einfügen, für unsere Zwecke lassen wir diese aber weg und gelangen zu

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} + \nabla p = 0. \quad (3.13)$$

Wir haben den Druckgradient auf die andere Seite gezogen, da er als Divergenzform geschrieben werden kann und somit den Gesamtimpuls nicht verändert. Dementsprechend gilt für dieses System die Impulserhaltung. Dadurch dass wir den Druck so aufschreiben, haben wir eine implizite Materialannahme getroffen, nämlich dass der Cauchy-Spannungstensor nur auf der Diagonalen von null verschiedene Einträge besitzt und diese alle gleich sind, d.h. der Druck ist eine skalare Größe. Trotz allem haben wir diese Materialannahme dem Leser nicht untergejubelt, da sie zwingend ist, wenn wir ein nicht-viskoses, nicht-relaxierendes Fluid beschreiben.

Für die Energiebilanz erhalten wir

$$\left(\rho u + \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 \right)^{\bullet} + \nabla \cdot \left[\left(\frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 + \rho u + p \right) \vec{v} \right] = 0. \quad (3.14)$$

Es lässt sich sofort sehen, dass sämtliche Beiträge, die aus Wärmeflusstermen herrühren, verschwunden sind. Außerdem wird die kinetische Energie in der dichtebezogenen, d.h. volumenspezifischen Form $\frac{1}{2} \rho \vec{v}^2$ explizit bilanziert. Das heißt die Zustandsfunktion u hängt nicht von der Geschwindigkeit \vec{v} ab, sondern nur von Dichte ρ und dem Druck p , d.h. $u = u(\rho, p)$. Außerdem erkennen wir sofort die Divergenzform und können daher von Energieerhaltung für dieses System ausgehen. Eine andere häufig zu findende Variante lautet

$$(\rho u)^{\bullet} + \nabla \cdot (\rho u \vec{v}) + p \nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.15)$$

Diese Version ist äquivalent zu 3.14, sie ist nicht in Divergenzform, aber mathematisch etwas kompakter und ist entstanden durch Subtraktion der Impulsbilanz 3.13 von 3.14.

Prinzipiell könnten wir jetzt sagen, dass wir fertig sind, da wir ein geschlossenes Gleichungssystem aufgestellt haben. D.h. wir haben zwei unbekannte skalare Größen, p und ρ und eine unbekannte vektorielle Größe, \vec{v} . Passend dazu haben wir zwei skalare Gleichungen und eine vektorielle Gleichung. Es gibt

aber noch die thermodynamische Zustandsfunktion $u(\rho, p)$, die wir bisher nicht weiter definiert haben. Man kann zwar noch weitere mathematische Eigenschaften ausnutzen, um die Modellierung zu konkretisieren, aber letzten Endes muss man sich der Thermodynamik bedienen, um die Zustandsfunktion hinreichend zu modellieren. Eine mathematische Eigenschaft ist, dass sich die Zustandsfunktion immer nur in ihren abgeleiteten Größen auswirkt

$$du = \delta q + \delta w. \quad (3.16)$$

Wir erkennen hier den 1. Hauptsatz der Thermodynamik wieder und können für unseren Fall den Beitrag durch Zu- oder Abfluss von Wärme δq aus der Gleichung streichen. Außerdem verwandeln wir das Pfaffsche Differential der Arbeit w in ein totales Differential durch Einführen eines integrierenden Faktors

$$T ds = du + p d\left(\frac{1}{\rho}\right). \quad (3.17)$$

Die Beiträge dieses Faktors können als Temperatur T und spezifische Entropie s identifiziert werden. Dieser Zusammenhang ist hier aber nicht wichtig, es geht lediglich darum, zu einem Ausdruck mit totalen Differentialen zu gelangen.

Wir verwenden die Massen- 3.4 und die Impulsbilanz 3.6 mit der substanziellen Ableitung

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.18)$$

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} + \nabla p = 0. \quad (3.19)$$

Wir können nun die Energiebilanz 3.14 mit Hilfe der beiden vorherigen Gleichungen umschreiben

$$\left(\rho u + \frac{1}{2}\rho \vec{v}^2\right)^{\bullet} + \nabla \cdot \left[\left(\frac{1}{2}\rho \vec{v}^2 + \rho u\right) \vec{v}\right] + \nabla \cdot (p \vec{v}) = 0. \quad (3.20)$$

Die einzelnen Terme werden aufgespalten

$$\dot{\rho} u + \rho \dot{u} + \left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2}\right)^{\bullet} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \vec{v}^2 \vec{v}}{2}\right) + u \nabla \cdot (\rho \vec{v}) + \rho \vec{v} \cdot \nabla u + p \nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla p = 0, \quad (3.21)$$

und umsortiert

$$\rho \dot{u} + \left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2}\right)^{\bullet} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \vec{v}^2 \vec{v}}{2}\right) + \rho \vec{v} \cdot \nabla u + p \nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla p = u [\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \vec{v})]. \quad (3.22)$$

Die eckige Klammer auf der rechten Seite verschwindet durch Einsetzen der Massenbilanz 3.18. Wir sortieren die Terme weiter um

$$\rho \dot{u} + \rho \vec{v} \cdot \nabla u + p \nabla \cdot \vec{v} = -\left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2}\right)^{\bullet} - \nabla \cdot \left(\frac{\rho \vec{v}^2 \vec{v}}{2}\right) - \vec{v} \cdot \nabla p, \quad (3.23)$$

verwenden substanzielle Ableitungen und führen die Produktregel für \vec{v} auf der rechten Seite aus

$$\rho \frac{Du}{Dt} + p \nabla \cdot \vec{v} = -\frac{\dot{\rho} \vec{v}^2}{2} - \rho \vec{v} \dot{\vec{v}} - \left(\frac{3\rho \vec{v}^2}{2}\right) \nabla \cdot \vec{v} - \left(\frac{\vec{v}^2 \vec{v}}{2}\right) \cdot \nabla \rho - \vec{v} \cdot \nabla p. \quad (3.24)$$

Durch weiteres Ausklammern und Umformen erhalten wir

$$\rho \frac{Du}{Dt} + p \nabla \cdot \vec{v} = -\rho \vec{v} \cdot \dot{\vec{v}} - \rho \vec{v}^2 \nabla \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla p - \left(\frac{\rho \vec{v}^2}{2} \right) \nabla \cdot \vec{v} - \left(\frac{\vec{v}^2 \vec{v}}{2} \right) \cdot \nabla \rho - \frac{\dot{\rho} \vec{v}^2}{2}. \quad (3.25)$$

Beim nächsten Zusammenfassen erhalten wir rechtsseitig zwei Summanden

$$\rho \frac{Du}{Dt} + p \nabla \cdot \vec{v} = -\vec{v} \cdot [\rho(\dot{\vec{v}} + \vec{v} \nabla \cdot \vec{v}) + \nabla p] - \frac{\vec{v}^2}{2} (\rho \nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla \rho + \dot{\rho}), \quad (3.26)$$

die sich spätestens beim nächsten Umformen als skalierte Massen- und Impulserhaltung herausstellen

$$\rho \frac{Du}{Dt} + p \nabla \cdot \vec{v} = -\vec{v} \cdot \left[\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} + \nabla p \right] - \frac{\vec{v}^2}{2} [\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \vec{v})]. \quad (3.27)$$

Wir gelangen somit zu einer kompakten Schreibweise für die Energiebilanz der Gasdynamik

$$\rho \frac{Du}{Dt} + p \nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.28)$$

Für die Divergenz der Geschwindigkeit $\nabla \cdot \vec{v}$ setzen wir die Massenbilanz 3.18 ein

$$\frac{Du}{Dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt} = 0. \quad (3.29)$$

Diese Form der Energiebilanz können wir mit der Kettenregel umstellen

$$\frac{Du}{Dt} + p \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = 0 \quad (3.30)$$

und mit dem thermodynamischen Potential aus 3.17 in konvektiver, d.h. mit Teilchen mitbewegten, Schreibweise

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (3.31)$$

vergleichen. Durch Einsetzen folgt

$$T \frac{Ds}{Dt} = 0. \quad (3.32)$$

Wir stellen also fest, dass der sogenannte integrierende Faktor aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik für die Gasdynamik auf den Teilchenbahnen verschwindet. Da wir hier die substanzielle Ableitung verwendet haben, gilt die Aussage nur für Teilchenbahnen. Es ist bemerkenswert, dass wir ausschließlich die Bilanzgleichungen der Gasdynamik verwendet haben, um zu diesem Ergebnis zu gelangen. Wenn wir weiterhin ohne Aussagen der Thermodynamik argumentieren wollen, dann können wir sagen, dass sämtlicher Austausch zwischen innerer Energie u und mechanischer Arbeit $p d\frac{1}{\rho}$ wegunabhängig stattfindet. Der integrierende Faktor hängt davon ab, welcher Weg gewählt wird, bei der Verrichtung von mechanischer Arbeit und der dadurch zwangsläufigen Änderung innerer Energie. Wir haben aber gezeigt, dass dieser integrierende Faktor ohne zusätzliche Annahmen verschwindet. In der klassischen Physik spricht man dann von einem reversiblen System. Um nun aber doch noch etwas zur Thermodynamik zu sagen, können wir feststellen, dass dieser Begriff der Reversibilität zentral in der Thermodynamik ist und damit verknüpft ist, dass keine Entropieproduktion stattfindet. Es muss aber betont werden, dass wir die Gibbs-Gleichung für das thermodynamische Potential verwendet haben und uns daher schon für eine

Gleichgewichtsthermodynamik entschieden haben. D.h. auch wenn die hier gezeigte Herleitung ohne weitere Annahmen, wie kleine Störungen der Feldgrößen auskommt, so ist sie nur gültig, solange die Gleichgewichtsthermodynamik gilt.

Es gibt noch eine weitere Beziehung, die wir benötigen, dazu gehen wir von der Zustandsfunktion $p = \hat{p}(s, \rho)$ aus und leiten substanziell ab

$$\frac{Dp}{Dt} = \hat{p}_s \Big|_{\rho} \frac{Ds}{Dt} + \hat{p}_{\rho} \Big|_s \frac{D\rho}{Dt}. \quad (3.33)$$

$\Big|_x$ beschreibt eine Operation mit konstant gehaltenem x . Da sich die Entropie nicht ändert, ergibt sich

$$\frac{Dp}{Dt} = a^2 \frac{D\rho}{Dt}, \quad a^2 = p_{\rho} \Big|_s. \quad (3.34)$$

Es ist hier noch zu bemerken, dass man a^2 als Schallgeschwindigkeit bezeichnen kann. Aufgrund der Konvexität der Zustandsfunktion muss sie positiv sein.

3.2.2 Akustik

Mit diesem Modell der Gasdynamik, können wir die Gleichungen der Akustik konstruieren. Dazu nehmen wir Gleichgewichtsnähe an, d.h.

$$p = p_0, \quad \rho = \rho_0, \quad u = 0. \quad (3.35)$$

Ferner nehmen wir isentrope Störungen an und können nun eine Störungsrechnung zu diesem Gleichgewichtszustand machen. Aus der Massenbilanz 3.11 erhalten wir

$$\dot{\rho} + \rho_0 \nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.36)$$

Der Term $\vec{v} \nabla \cdot \rho$ fällt weg, da sowohl die Geschwindigkeit v in Relation zur Schallgeschwindigkeit, als auch die Störung der Dichte eine kleine Größe darstellen. Dementsprechend ist dieser Term von quadratischer Störordnung und wird in linearisierter Form gestrichen werden. Außerdem verwenden wir die Impulsbilanz 3.13

$$\rho_0 \dot{\vec{v}} + \nabla p = 0, \quad (3.37)$$

bei der auch wieder Terme von quadratischer Störordnung im Rahmen einer linearen Theorie vernachlässigt werden. D.h. der Term $\rho_0 \vec{v} \nabla \cdot \vec{v}$ verschwindet. Wenn wir jetzt einmal die Zeitableitung und einmal die Ortsableitung anwenden gelangen wir zu den Gleichungen

$$\ddot{\rho} + \rho_0 \nabla \cdot \dot{\vec{v}} = 0 \quad (3.38)$$

$$\rho_0 \nabla \cdot \dot{\vec{v}} + \nabla \cdot \nabla p = 0. \quad (3.39)$$

Wir können nun die Gleichungen ineinander einsetzen und gelangen zu

$$\ddot{\rho} - \Delta p = 0. \quad (3.40)$$

Das Dilemma, dass wir nur noch eine Gleichung, aber zwei Unbekannte haben, können wir auflösen, indem wir die Beziehung 3.34 einsetzen. Wir hätten das auch schon zu einem früheren Zeitpunkt tun können, haben uns so aber die Wahl, ob wir zu einer Gleichung für ρ oder p gelangen, offen gelassen.

$$\ddot{p} - \frac{1}{a^2} \Delta p = 0 \quad (3.41)$$

Wir sind somit zur Wellengleichung gelangt, der fundamentalen hyperbolischen Differentialgleichung. Alternativ, aber äquivalent ist

$$\ddot{\rho} - \frac{1}{a^2} \Delta \rho = 0. \quad (3.42)$$

Welche der Alternativen zweckmäßig ist, hängt von der Art der Randbedingungen ab. In drei Dimensionen sind ebene Wellen die Lösungen

$$p(r, k) = \frac{A}{r} e^{-ikr}, \quad (3.43)$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist und $k = \frac{\omega}{a}$ den Wellenvektor beschreibt. Im Eindimensionalen die d'Alembert Gleichung

$$p(x, t) = f(x - at) + g(x + at) \quad (3.44)$$

eine allgemeine Lösung. Es soll hier nicht darum gehen, diese elementaren Lösungen ein weiteres Mal zu diskutieren, dies ist in der Literatur[36, 37] umfassend vorhanden. Trotzdem stellen diese Lösungen das Fundament dar, von dem spätere Lösungen von Gleichungen, die nicht mehr strikt hyperbolisch sind, abweichen werden. Ein Beispielsystem ist ein Kolben in einem Rohr, dessen Bewegung Schallwellen auslöst. Jede Störung, die der Kolben ausübt, wandert mit derselben Geschwindigkeit a durch das Rohr und bleibt erhalten. Zur Beschreibung lassen sich die Riemannschen Charakteristiken[38] verwenden, siehe Abb. 3.2.

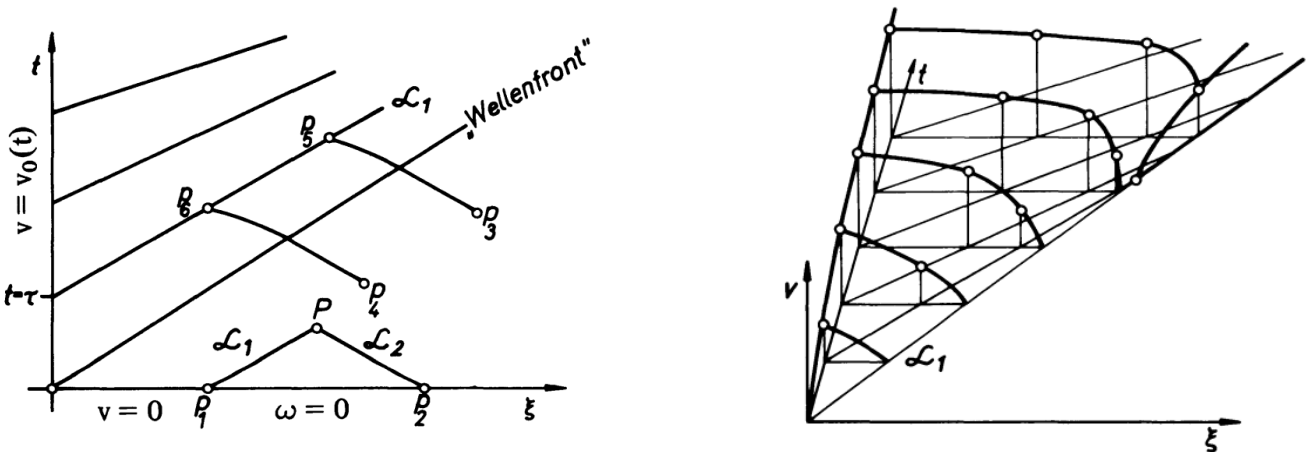


Abbildung 3.2.: Links: Charakteristiken in der ξ, t -Ebene sind dargestellt. Die Wellenfront verläuft mit der Kopfcharakteristik, die durch den Schnittpunkt der Achsen geht. Rechts: Hier laufen die Charakteristiken in die Kopfcharakteristik hinein und erzeugen so ein Aufsteilen der Wellenfront. Bildquelle[32]

3.2.2.1 Relaxations-Gasdynamik

Es zeigt sich, dass das Modell der Akustik zwar häufig Anwendung findet, aber auch schnell an seine Grenzen stößt. Ursache dafür ist zum einen die Verwendung der Gibbs-Gleichung und zum anderen die Störungsrechnung, beides zusammen bedeutet, dass nur Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht beschrieben werden können. Es wird auch angenommen, dass die kleinen Auslenkungen, die bei der Störungsrechnung behandelt werden, das System im Gleichgewicht belassen, eine Annahme, die bei hinreichend großer Auflösung immer verletzt wird. Es gibt aber auch Fälle, in denen keine hinreichend große Auflösung nötig ist, um zu sehen, dass die Theorie nur Prozesse beschreibt, die einem hypothetischen Gleichgewichtsprozess entsprechen.

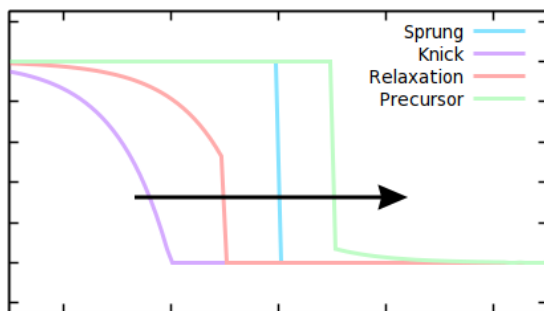


Abbildung 3.3.: Vier Wellenfronten sind hier dargestellt. Die blaue Kurve zeigt einen Sprung in der Wellenfront an, die rote Kurve zeigt einen Sprung, der durch einen Relaxationsprozess abklingt, die violette Kurve zeigt lediglich einen Knick und die grüne Kurve zeigt einen der Wellenfront vorausseilenden Vorläufer (Precursor). Der schwarze Pfeil zeigt die Propagationsrichtung der Wellenfront.

Diese Fälle treten dann auf, wenn große Gradienten vorliegen, ein Beispiel sind Stoßfronten, sogenannte *shocks*[39], Diskontinuitäten oder Sprünge. Aus mathematischer Sicht ist es nicht ausgeschlossen mit den vorgestellten hyperbolischen Gleichungen solche Stoßfronten zu beschreiben. Physikalisch treten hier aber Probleme auf, die vor allem damit zu tun haben, dass Materie nicht beliebig schnell auf äußere Störungen reagieren kann. Tatsächlich werden auch nie Sprünge in physikalischen Observablen beobachtet, sondern bestenfalls sehr steile Gradienten. Bei der Akustik haben wir gesehen, dass ein Sprung in der Lösung erhalten bleibt und beliebig weit in die Zukunft transportiert wird. In drei Dimensionen wird der Sprung zwar r -abhängig gedämpft, aber die Diskontinuität bleibt erhalten. Um beliebige Diskontinuitäten transportieren zu können, muss Materie instantan reagieren können, unabhängig von den Frequenzen der Störung. In der Natur ist das aber nie der Fall. Es gibt bestenfalls einen Frequenzbereich, innerhalb dessen die jeweilige Materie in guter Näherung instantan reagieren kann.

Wenn die Materie einige Zeit benötigt, um zu reagieren, dann laufen Relaxationsprozesse ab. Für die bisher vorgestellten Systeme, d.h. Gase, sind das beispielsweise verschiedene Schwingungsmoden, die unterschiedlich schnell auf Druckschwankungen reagieren können. Ein ganz prominentes Beispiel ist Kohlenstoffdioxid, CO_2 , bei dem Stauchungen und Streckungen (longitudinale Moden) entlang der $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ Bindung eine kürzere Relaxationszeit besitzen als Biegeschwingungen (transversale Moden). Eine hochfrequente Druckschwankung wird erst mal die Streckungsmoden anregen, bis auch die Biegemoden angeregt werden und die Energie sich so auf alle Moden verteilt hat, so dass die Entropie maximal wird, vergeht einige Zeit. In diesem Zeitraum ist das Molekül nicht im Gleichgewicht. Dieser Effekt hat zur Folge, dass der Knick *hinter* der Stoßfront abgebaut wird. Mit einem Sprung bezeichnen wir eine Diskontinuität in einer physikalischen Observable, ein Knick ist nur eine nicht stetig differenzierbare Stelle. So hat ein Sprung einen Knick zu dem Gebiet in das er hineinläuft, als auch zu dem Gebiet aus dem er herausläuft. Die Aussage, dass die Relaxationsprozesse den Knick hinter der Stoßfront abbauen ist dann so zu verstehen, dass weiterhin ein Knick in Richtung der Ausbreitung besteht, in die andere Richtung wird der Sprung aber in einen sehr steilen Gradienten verwandelt, der aber stetig differenzierbar ist. Mit der Zeit wird aber auch ein solcher steiler Gradient immer flacher, sofern keine Kollisionen mit anderen steilen Gradienten stattfinden. Man kann also sagen, dass Relaxationsprozesse steile Gradienten abbauen und der Knick zum Gebiet, aus dem der Sprung kommt, verschwindet. Relaxation alleine wür-

de also noch nicht dazu führen, dass beide Knicke und damit sämtliche Diskontinuitäten verschwinden. Dazu benötigt es noch Wechselwirkung zwischen Materie, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit schneller ist als die Geschwindigkeit des Sprungs, sogenannte pre-cursor, auf Deutsch Vorläufer. Im Fall der hier vorgestellten Gase ist beispielsweise die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wechselwirkungen schneller als die der Druckschwankungen. Dies führt dazu, dass die Materie *vor* dem Sprung, d.h. in dem Gebiet in das die Stoßfront hineinläuft, bereits von dieser Wechselwirkung erfasst wird. Als konkretes Beispiel kann man sagen, dass Elektronenhülle und Atomkern durch eine starke Druckwelle aus ihrer Gleichgewichtsposition geschoben werden und dadurch eine Dipolschwingung entsteht, die elektromagnetische Wellen erzeugt, die dann der Druckwelle vorauslaufen. Durch diesen Effekt werden Knicke auch *vor* dem Sprung abgebaut. Man könnte sich nun fragen, ob denn dann nicht die elektromagnetischen Wellen ein Kandidat für solche Sprünge sind, die auch in der Natur tatsächlich realisierte Knicke aufweisen. Hier muss man sagen, dass die Maxwell-Gleichungen linear und nicht-dispersiv sind und daher wirklich ein guter Kandidat sind, allerdings gilt das nur im Vakuum. Sobald die Maxwellgleichungen durch Materialgleichungen ergänzt werden müssen, hört die Linearität auf und Frequenz- sowie Amplitudendispersion kommt dazu. Das Problem ist aber, dass es im Vakuum nichts gibt, was eine Sprungstelle zur Folge haben könnte, elektromagnetische Wellen im Vakuum können vollständig von stetig differenzierbaren Funktionen wie Sinus oder Cosinus beschrieben werden. Ein weiterer heißer Kandidat sind dann Gravitationswellen, die sich auch mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten, aber aufgrund ihrer Nichtlinearität und Dispersion möglicherweise auch jeden beliebigen Sprung in physikalischen Observablen abbauen würden. Das ist aber spekulativ und da keine analytische Form für Gravitationswellen bekannt ist, ist das nicht so leicht zu beantworten. Ein wichtiger Punkt ist, dass Relaxationsprozesse, wenn sie in der höchsten Ableitungsordnung vorkommen, sämtliche Sprünge sofort glätten und auch keine Knicke übrig lassen. Das typische Beispiel ist die Wärmeleitungsgleichung. Wenn Relaxationsprozesse nicht in höchster Ordnung vorkommen, dann bleiben Sprünge erhalten, werden aber mit der Zeit gedämpft, d.h. die Sprunghöhe wird immer kleiner und der Sprung verschwindet in endlicher Zeit. Ein Beispiel ist die Telegraphengleichung. Die verschiedenen Verhaltensweisen sind in Abb. 3.3 dargestellt. Im Kontrast zu dem beschriebenen Auflösen der Sprünge steht ein Aufsteilen einer Wellenfront, bei dem ein Sprung entstehen kann, in aller Regel wird dies durch nichtlineare Terme herbeigeführt. Ein Beispiel findet sich in Abb. 3.2

Wir wollen uns hier erst mal mit der Erweiterung der Gasdynamik beschäftigen, die Relaxationsprozesse einführt. In der Literatur finden sich einige Beispiele[34, 40, 41, 35]. Wir wollen hier einen Ansatz vorstellen, der einen Bezug zu chemischen Reaktionen hat[41], andere Ansätze sind besser dafür geeignet, die Entstehung von Wirbeln zu beleuchten[40], oder dienen nur als einfaches Beispiel[34].

Wir können die Gleichungen der Gasdynamik 3.11, 3.13, 3.14 übernehmen und um eine Gleichung erweitern

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (3.45)$$

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} + \nabla p = 0, \quad (3.46)$$

$$\left(\rho u + \frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 \right)^{\bullet} + \nabla \cdot \left[\left(\frac{1}{2} \rho \vec{v}^2 + \rho u + p \right) \vec{v} + \vec{\eta} \right] = 0 \quad (3.47)$$

$$\rho \frac{Dq}{Dt} - \nabla \cdot (\rho D_q \nabla q) = \rho w. \quad (3.48)$$

Außerdem haben wir neue Terme, den Energieflussvektor $\vec{\eta}$, einen Quellterm w , eine Diffusionskonstante D_q und eine neue thermodynamische Variable q . Dementsprechend kann die thermodynamische Zustandsfunktion nicht länger hinreichend mit zwei Variablen beschrieben werden $u = u(\rho, s)$, sondern mit $u = u(\rho, s, q)$. Die neue Variable beschreibt hier eine abstrakte Nichtgleichgewichtsvariable. Tat-

sächlich könnte dahinter eine molekulare Vibration, Polarisierung, Magnetisierung oder ähnliche Prozesse stecken, die im Gleichgewicht nicht angeregt sind, aber den bei der jeweiligen Modellbildung wichtigsten Beitrag zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik liefern. Den Energieflussvektor beschreiben wir als

$$\vec{\eta} = -\lambda \nabla T - \rho D_q u_q \big|_{\rho,s} \nabla q. \quad (3.49)$$

Einerseits finden wir hier das Fouriersche Gesetz für die Temperatur wieder und das Ficksche Gesetz für q . Das bedeutet, dass wir einerseits eine Wärmeleitung in Richtung niedrigerer Temperaturen haben und andererseits eine Diffusion der Nichtgleichgewichtsvariable in Gebiete, die näher am Gleichgewicht sind. Wir haben an dieser Stelle ganz pragmatisch das Gebiet der Nichtgleichgewichtsthermodynamik betreten und entsprechende Terme eingeführt, ohne diese großartig zu begründen. Dies entspricht auch der historischen Entwicklung des Gebiets. Wir werden im nächsten Abschnitt eine Systematik vorstellen, bei der eine Variable wie q und ein Energieflussvektor wie η nicht einfach *vom Himmel fallen*.

3.2.3 Relaxationsakustik

Ganz analog wie wir die Akustik zur Gasdynamik durch Störungsrechnung eingeführt haben, können wir dasselbe auch mit der Relaxations-Gasdynamik tun. Indem wir ein skalares Potential ϕ einführen

$$\vec{v} = \nabla \phi, \quad (3.50)$$

erhalten wir eine partielle Gleichung dritter Ordnung

$$\tau \left(\frac{1}{c_f^2} \ddot{\phi} - \Delta \phi \right)^{\bullet} + \frac{1}{c_e^2} \ddot{\phi} - \Delta \phi = 0. \quad (3.51)$$

τ beschreibt die Relaxationszeit mit der q ins Gleichgewicht relaxiert, c_f ist die gefrorene Schallgeschwindigkeit und c_e die Schallgeschwindigkeit des Gleichgewichts. Sie sind definiert durch

$$\frac{1}{c_f^2} = \rho_p \big|_{s,q}, \quad (3.52)$$

$$\frac{1}{c_e^2} = \frac{1}{c_f^2} + \rho_q \big|_{p,s} (q_e)_p \big|_s. \quad (3.53)$$

q_e beschreibt die relaxierende Größe im Gleichgewicht. Man sieht an dieser Definition, dass die gefrorene Schallgeschwindigkeit immer größer als die Gleichgewichtsschallgeschwindigkeit ist. Das liegt daran, dass die Ableitungen der Dichte ρ nach der Nichtgleichgewichtsvariable q und der Nichtgleichgewichtsvariable q nach dem Druck p abseits von Phasenübergängen größer Null sein müssen. Sie heißt gefrorene, da sie die Schallausbreitung beschreibt, bei der der Relaxationsprozess *eingefroren* ist, d.h. der Ausbreitung von Störungen nicht folgen kann. Man kann zwei Approximationen von 3.51 finden, $\tau \rightarrow \infty$ und $\tau \rightarrow 0$, sie entsprechen genau den Fällen, bei denen die Relaxation nicht folgen kann oder soviel Zeit hat, dass das System praktisch immer im Gleichgewicht ist. Für die $\tau \rightarrow 0$ Approximation ergibt sich

$$\frac{1}{c_e^2} \ddot{\phi} - \Delta \phi = 0. \quad (3.54)$$

Wir stellen fest, dass sich genau dieselbe Gleichung ergibt, die wir bereits in der normalen Akustik erhalten haben. Dies ist keine Überraschung, da wir das Modell um einen Relaxationsprozess erweitert haben und diesen am Ende wieder entfernt haben, indem wir seine Relaxationszeit auf 0 gesetzt haben.

3.3 Klassische Irreversible Thermodynamik

Es handelt sich bei der Klassischen Irreversiblen Thermodynamik, abgekürzt mit *CIT*, um eine Theorie, die thermodynamische Kräfte mit thermodynamischen Flüssen koppelt. Sobald man die Gleichgewichtsthermodynamik, d.h. die Thermodynamik der reversiblen Prozesse, verlässt, wird man automatisch damit konfrontiert wie diese Kräfte und Flüsse in Zusammenhang stehen. Dies liegt vor allem daran, dass der zweite Hauptsatz der Thermodynamik nur Kopplungen ausschließt, die zu einer negativen Entropieproduktion führen, aber nicht eindeutig festlegt, wie die Kräfte und Flüsse wechselwirken. Wir müssen die Nichtgleichgewichtsthermodynamik in zwei Gebiete unterscheiden, die durch die Entstehung von dissipativen Strukturen unterschieden werden. Sobald diese Strukturen entstehen ist das System so weit vom Gleichgewicht entfernt, dass nichtlineare Effekte eine entscheidende Rolle spielen. Diese dissipativen Strukturen sind in vielfältiger Ausprägung in der Natur beobachtbar. Die Rayleigh-Bénard-Zellen, die bei großen Temperaturgradienten entstehen und die Granulation der Sonnenoberfläche zur Folge haben, sind ein Beispiel. Andere Beispiele sind Hurrikane, chemische Oszillatoren, wie die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion oder die Briggs-Rauscher-Reaktion und letztlich sind wir Menschen, wie alle Lebewesen, dissipative Strukturen. Zwischen Systemen mit solchen Strukturen und dem ther-

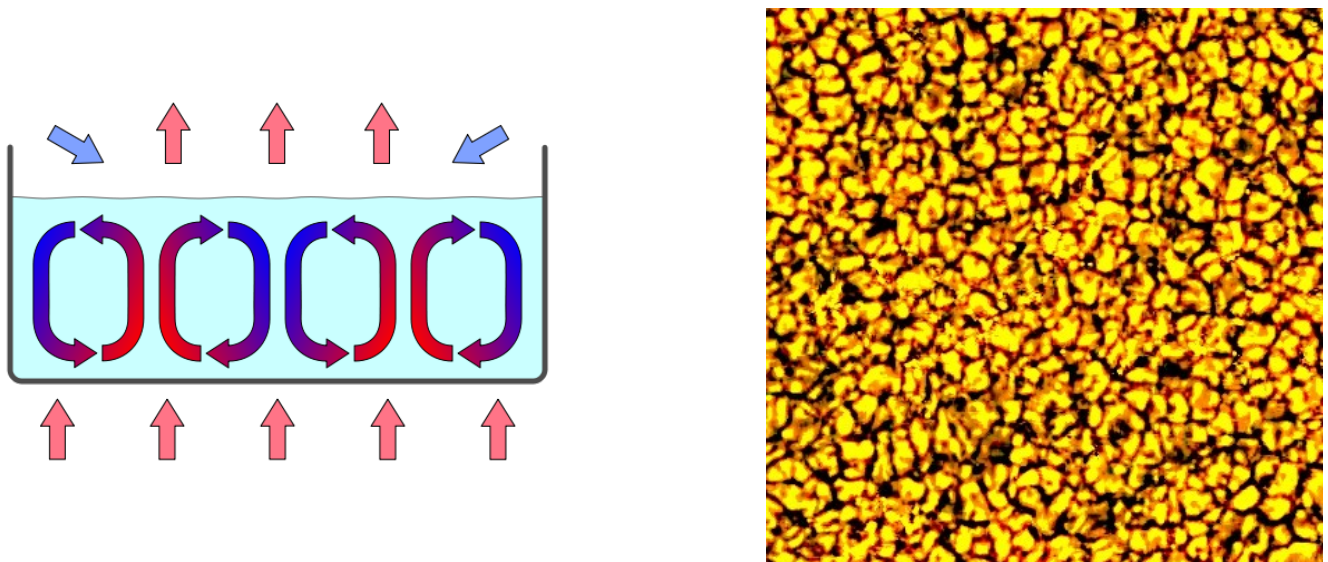


Abbildung 3.4.: Links: Die Funktionsweise von Rayleigh-Benard-Zellen ist hier abgebildet. Anstatt auf einen großen Temperaturgradienten von unten nach oben mit einem homogenen Wärmestrom in dem Medium zu reagieren, haben sich Konvektionsströme ausgebildet, die sich in regelmäßigen Abständen anordnen und zu einer höheren Entropieproduktion führen, als sich aus dem Prinzip der minimalen Entropieproduktion ergeben würde. Entnommen aus Wikipedia. Rechts: Die Oberfläche der Sonne hat solche Zellen ausgebildet. Entnommen von NASA Website[42]

modynamischen Gleichgewicht gibt es noch den Bereich des Nichtgleichgewichts in dem das Prinzip der minimalen Entropieproduktion gilt[43, 44]. Realisiert wird diese minimale Entropieproduktion mit einer linearen Kopplung zwischen Kräften und Flüssen[33, 45]. Einige bekannte Gesetze der Physik sind Folge dieses Prinzips. Beispielsweise wird die Wärmeleitung durch das Fouriersche Gesetz folgendermaßen beschrieben

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T. \quad (3.55)$$

\vec{q} beschreibt die Wärmestromdichte, T die Temperatur und λ ist die Wärmeleitfähigkeit. Diese stellt die Kopplungskonstante zwischen der thermodynamischen Kraft ∇T und dem Fluss \vec{q} dar. Tatsächlich ist sie keine Konstante, sondern eine Funktion, die von allen thermodynamischen Variablen abhängt.

Sobald diese Abhängigkeiten relevant werden, verlassen wir das Gebiet der klassischen irreversiblen Thermodynamik. Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der Forderung positiver Entropieproduktion

$$\sigma = -\frac{\vec{q} \cdot \nabla T}{T} \geq 0. \quad (3.56)$$

Da es nur positive Temperaturen gibt, wird mit $\lambda \geq 0$ die Entropieproduktion nie negativ. Nicht weniger bekannt ist das Ohmsche Gesetz

$$\vec{i} = -\frac{1}{R} \nabla \phi, \quad (3.57)$$

mit der Stromdichte \vec{i} , dem elektrischen Widerstand R und dem elektrischen Potential ϕ . Die Entropieproduktion lautet dann

$$\sigma = -\frac{\vec{i} \cdot \nabla \phi}{T} = \frac{(\nabla \phi)^2}{RT} \geq 0. \quad (3.58)$$

Die Ficksche Diffusion reiht sich in dieses Schema genauso ein

$$\vec{J} = -D \nabla c \quad (3.59)$$

mit dem Diffusionsstrom \vec{J} , der Diffusionskonstante D und der Stoffkonzentration c . Für chemische Reaktionen ergibt sich

$$r_k = M_k \nu_k \dot{\xi}, \quad (3.60)$$

wobei r_k die spezifische Massenänderung eines Stoffs k durch Reaktion ist, M_k ist die Molmasse, ν_k sind die stöchiometrischen Koeffizienten und ξ der Fortschritt der Reaktion. Dementsprechend ist $\dot{\xi}$ die Reaktionsrate. Der Index k gibt den jeweiligen Stoff an. Die Affinität nach de Donder ist

$$a = -\sum_{k=1}^n M_k \nu_k \mu_k. \quad (3.61)$$

μ_k beschreibt das chemische Potential. Die Entropieproduktion ergibt sich als

$$r_k \mu_k = a \dot{\xi} \quad (3.62)$$

Die chemischen Reaktionen stechen aus dieser Liste etwas heraus, da hier kein Gradient einer physikalischen Observablen eine thermodynamische Kraft beschreibt und der zugehörige Fluss kein vektorieller Fluss im Raum darstellt. Bei Reaktionen ist der Fluss ein Übergang von Stoff k in Stoff $j \neq k$, der ohne räumliche Änderung der Konzentrationen stattfinden kann. Die thermodynamische Kraft ist die Affinität a , die die Auslenkung vom Gleichgewicht der Reaktion angibt. Der Fluss ist die Reaktionsrate r_k . Es ist daher nicht überraschend, dass aus dieser Kraft-Fluss-Beziehung das Massenwirkungsgesetz der Chemie hergeleitet werden kann. Zur linearen Kraft-Fluss-Beziehung gelangen wir dann mit

$$\dot{\xi} = -L_R a, \quad (3.63)$$

wobei $L_R > 0$ hier die Kopplung zwischen Affinität und Reaktionsrate beschreibt.

Wir können also eine allgemeine Form für eine Kraft-Fluss-Kopplung in der CIT hinschreiben

$$J_i = L_i F_i \quad (3.64)$$

J beschreibt hier einen thermodynamischen Fluss, F eine thermodynamische Kraft und L die Kopplungskonstante zwischen den beiden. In den typischen Beispielen sind die Kräfte Gradienten von thermodynamischen Variablen und die Flüsse Stromdichten von denselben thermodynamischen Variablen. Dies muss aber nicht zwingend so sein, deshalb haben wir hier auch keine Vektorpfeile über J und F gesetzt. Nehmen wir beispielsweise zwei Paare von Kraft-Fluss-Beziehungen und lassen zu, dass diese nicht nur mit sich selbst koppeln, sondern auch über Kreuz

$$J_i = L_{ii}F_i + L_{ij}F_j, \quad (3.65)$$

$$J_j = L_{jj}F_j + L_{ji}F_i. \quad (3.66)$$

Wir können dieses abstrakte Beispiel auch mit Leben füllen, indem wir folgende Kräfte und Flüsse einsetzen

$$\vec{i} = -\frac{1}{R}\nabla\phi - L_S\nabla T \quad (3.67)$$

$$\vec{q} = -\lambda\nabla T - L_P\nabla\phi. \quad (3.68)$$

In der ersten Gleichung wird der elektrische Strom von einem Temperaturgradienten beeinflusst, man nennt dies Seebeck-Effekt, die Kopplungskonstante haben wir dementsprechend L_S genannt. In der zweiten Gleichung wird der Wärmestrom von einer elektrischen Spannungsdifferenz beeinflusst, man nennt dies Peltier-Effekt, mit der Kopplungskonstante L_P . Wir wissen bereits, dass R und λ positive Konstanten sein müssen, um eine negative Entropieproduktion auszuschließen. Aus demselben Grund muss zusätzlich gelten $L_P = L_S$ und $\frac{1}{R}\lambda > L_P^2$. In den allgemeinen Ausdrücken bedeutet das

$$L_{ii} > 0 \quad (3.69)$$

$$L_{jj} > 0 \quad (3.70)$$

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (3.71)$$

$$L_{ii}L_{jj} > L_{ij}^2 \quad (3.72)$$

Man bezeichnet diesen Zusammenhang als die *Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen*[46].

Nachdem wir die CIT über bekannte Gesetze motiviert haben und einen allgemeinen Zusammenhang gesehen haben, wollen wir noch das Fundament herleiten. Wir beginnen mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$du = \delta q + \delta w \quad (3.73)$$

den wir bereits als Gl. 3.16 benutzt haben. Wir wählen für das folgende Beispiel ein System, in dem mechanische Arbeit δw nur als Polarisierungsarbeit geleistet werden kann und nehmen lokales thermodynamisches Gleichgewicht an und gelangen zu

$$\dot{u} = -\nabla \cdot \vec{q} + \vec{E} \cdot \vec{p}. \quad (3.74)$$

Mit dem Wärmestrom \vec{q} , dem elektrischen Feld \vec{E} und der spezifischen Polarisierung \vec{p} . Wir werden im nächsten Unterkapitel die Annahmen, die zu dieser Gleichung führen noch genau definieren, es lässt sich hier aber schon feststellen, dass die Polarisationsarbeit Galilei-Invarianz benutzt, die im Sinne der CIT ist, da diese klassisch und nicht relativistisch ist. Die lokale thermodynamische Gleichgewichtshypothese (LTGH) ist eine Annahme, die wesentlich für die CIT ist. Sie besagt, dass das betrachtete System zwar global nicht im Gleichgewicht sein kann, aber lokal weiterhin ein Gleichgewicht vorliegt. Das hat zur Folge, dass die Zustandsfunktion u immer als Funktion von Gleichgewichtsgrößen geschrieben wer-

den kann. Im konkreten Beispiel heißt das $u = \hat{u}(s, \vec{p}^2)$. Würden wir anstatt der Polarisierungsarbeit die mechanische Arbeit verwenden, die durch Druck- und Dichteänderungen ausgeführt wird, dann bräuchten wir eine Zustandsfunktion $u = \hat{u}(s, \rho, p)$. Beiden Beispielen liegt die LTGH zugrunde. Eine Zustandsfunktion, bei der ein Material nicht im lokalen Gleichgewicht ist, enthält Größen, die nur abseits vom Gleichgewicht von Null verschieden sind. Für die Polarisation sind denkbare Ausdrücke \vec{P}^2 oder $\nabla \vec{P} : \nabla \vec{P}$, die starke zeitliche bzw. räumliche Änderungen der Polarisation als Einfluss auf den Zustand der jeweiligen Materie zulassen. Durch Verwendung solcher Terme in der Zustandsfunktion gibt man die LTGH auf und begibt sich in das Gebiet der erweiterten irreversiblen Thermodynamik (EIT) [47, 48]. Die Gibbs-Gleichung gibt einen reversiblen Vergleichsprozess an

$$du = Tds + \vec{E}_{eq} \cdot d\vec{p}, \quad (3.75)$$

wobei \vec{E}_{eq} das elektrische Feld im Gleichgewicht beschreibt. Auch hier können wir wieder LTGH annehmen und gelangen zu

$$\dot{u} = T\dot{s} + \vec{E}_{eq} \cdot \dot{\vec{p}}. \quad (3.76)$$

Jetzt subtrahieren wir 3.76 von 3.74 und gelangen zu

$$T\dot{s} = -\nabla \cdot \vec{q} + (\vec{E} - \vec{E}_{eq}) \cdot \dot{\vec{p}}. \quad (3.77)$$

Wir können zu einer Divergenzform gelangen

$$\dot{s} + \nabla \cdot \frac{\vec{q}}{T} = \vec{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \cdot \dot{\vec{p}}, \quad (3.78)$$

die für uns besonders wichtig ist. Denn wir können hier auf der linken Seite alle Terme identifizieren, die die Entropie erhalten und rechts alle Terme, die Entropie produzieren. An dieser Stelle haben wir eine Entropiebilanz erhalten, die nicht als Ungleichung definiert ist, wir haben das in 3.1.1 angekündigt. Durch die Subtraktion der Gibbs-Gleichung konnten wir eine Entropiebilanz erhalten, die Entropieströme und Produktionsterme klar trennt. Wir wissen aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, dass die Entropieproduktion nicht negativ sein darf. Wir können sie aufschreiben als

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_{pol}, \quad (3.79)$$

$$\sigma_h := \vec{q} \cdot \nabla \frac{1}{T}, \quad (3.80)$$

$$\sigma_{pol} := -\frac{1}{T} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \cdot \dot{\vec{p}} \quad (3.81)$$

und stellen fest, dass beide Beiträge, Entropieproduktion aus der Wärmeleitung σ_h und aus der Polarisation σ_{pol} unabhängig voneinander sind. Daher müssen folgende Bedingungen erfüllt sein

$$\sigma_h \geq 0, \quad \sigma_{pol} \geq 0. \quad (3.82)$$

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass wir noch keine Materialannahmen getroffen haben, außer dass unser System lokal im Gleichgewicht ist. Wir können jetzt die Annahmen der CIT verwenden und das Fouriersche Wärmeleitungsgesetz 3.55 für \vec{q} verwenden, dann erhalten wir

$$\sigma_h = \lambda \nabla T \cdot \nabla \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{T^2} (\nabla T)^2. \quad (3.83)$$

Man sieht diesem Anteil der Entropieproduktion sofort an, dass er nur mit positivem λ auch positiv ist, da die Temperatur nie negativ werden kann. Hätten wir jetzt anstatt der Polarisierung die oben bereits gezeigte Diffusion oder elektrische Stromleitung eingebaut, dann wäre ganz analog dieselbe Forderung für den Diffusionskoeffizienten oder den Ohmschen Widerstand gefolgt. Wir haben uns vor allem in weiser Voraussicht auf das nächste Kapitel für die Polarisierung entschieden. Außerdem können wir so noch einen Prozess vorstellen, der nicht durch einen räumlichen Gradienten getrieben wird. Es stellt sich also die Frage, wie die thermodynamische Kraft \vec{E} mit dem thermodynamischen Fluss \vec{p} gekoppelt wird. So wie Kraft hier bildlich zu verstehen ist und nicht mit den Kräften einer Hamilton-Mechanik verwechselt werden darf, so ist Fluss bei der Polarisierung auch nicht räumlich zu verstehen, sondern zeitlich. Im Sinne einer linearen Thermodynamik mit minimaler Entropieproduktion ist die Wahl aber sehr naheliegend

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{L_p}{T}(\vec{E}_{eq} - \vec{E}). \quad (3.84)$$

L_p ist hier die Kopplungskonstante der Polarisierung. Die Entropieproduktion ergibt sich dann als

$$\sigma_{pol} = \frac{1}{T}(\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \cdot \frac{L_p}{T}(\vec{E}_{eq} - \vec{E}) = \frac{L_p}{T^2}(\vec{E}_{eq} - \vec{E})^2, \quad (3.85)$$

wir sehen erneut, dass die Entropieproduktion positiv wird, wenn L_p eine positive Konstante ist. Wie bereits geschrieben werden wir im nächsten Unterkapitel auf das Beispiel mit der Polarisierung noch genau eingehen und die Grundlagen aufzeigen. Vorher wollen wir aber noch ein paar allgemeine Bemerkungen zur CIT machen. Wir haben das Schema gesehen, nach dem thermodynamische Kräfte und Flüsse gekoppelt werden und bemerkt, dass es eine ganze Klasse von physikalischen Gesetzen gibt, die diesem Schema folgen. Wir haben gesehen, dass die Kopplungskonstanten durch den zweiten Hauptsatz in ihrem Wertebereich eingeschränkt werden und es muss an dieser Stelle vielleicht erwähnt werden, dass diese Kopplungskonstanten in der Realität gar keine Konstanten sind, sondern Funktionen, die auch wieder von thermodynamischen Variablen abhängen werden. In der CIT werden sie aber als Konstanten angesehen, diese Abhängigkeiten würden zu nichtlinearen Beiträgen führen, die im Sinne einer linearen Entwicklung ohnehin wegfallen würden. Insofern ist diese Annahme nicht nur mit der CIT verträglich, sondern auch eine natürliche Annahme in dieser. Wir haben bisher noch kein konkretes Beispiel für eine Kopplung von Kräften und Flüssen von verschiedenem Typ gesehen, wir werden das aber im nächsten Unterkapitel ausführen.

Wir haben in diesem Unterkapitel gesehen, dass das Fouriergesetz nicht einfach ad-hoc angenommen werden muss, sondern die einfachste Möglichkeit darstellt, das Prinzip der minimalen Entropieproduktion für ein System, das bzgl. der Temperatur nicht im Gleichgewicht ist, zu realisieren. Dies ist die makroskopische Sicht auf ein solches System. Betrachten wir es mikroskopisch, dann sprechen wir nicht von einem thermodynamischen Nichtgleichgewicht, sondern von einer riesigen Menge an Teilchen, deren kinetische Energie sich unterscheidet. Da diese Teilchen brownische Molekularbewegung aufweisen, werden sie sich so im Raum verteilen, dass man nach einiger Zeit statistisch überall dieselbe kinetische Energie vorfindet. Im makroskopischen Bild würden wir dann wieder von einem Gleichgewicht sprechen. Es wandern also Teilchen von Gebieten hoher kinetischer Energie in Gebiete niedrigerer kinetischer Energie, bis dieses Ungleichgewicht ausgeglichen ist. Dieser Vorgang funktioniert auch ohne Wechselwirkung, wird aber von ihr noch weiter beschleunigt. Man kann in diesem mikroskopischen Bild einen Prozess definieren, der diesen Ausgleich beschreibt und eine Taylor-Entwicklung vornehmen. Sofern das Ungleichgewicht der kinetischen Energien nicht zu stark ist, wäre es möglich nur die lineare Entwicklung für ein effektives Gesetz zu verwenden, man würde dann wieder beim Fourierschen

Gesetz landen. Wenn man das Fouriersche Gesetz in einem konkreten System löst, gelangt man zur Wärmeleitungsgleichung

$$\dot{T}(\vec{x}, t) - a_0 \Delta T(\vec{x}, t) = 0. \quad (3.86)$$

Das Bemerkenswerte an dieser Gleichung ist, dass man eine Störung an einem Ort $\vec{x} = 0$ ansetzen kann und diese nach beliebig kurzen Zeiten $t > 0$ zu einer Änderung der Temperatur an einem beliebig weit entfernten Ort $\vec{x} \rightarrow \infty$ führt. Diese Änderung der Temperatur nimmt zwar exponentiell mit dem Abstand ab, sie breitet sich aber trotzdem instantan aus und ist damit schneller als die Lichtgeschwindigkeit. Man kann dieses Problem lösen, indem man von der Fourier-Gleichung 3.55 zur Cattaneo-Gleichung[49] übergeht

$$\tau_q \dot{\vec{q}} + \vec{q} = -\lambda \nabla T. \quad (3.87)$$

Durch diesen Übergang stellt sich der Wärmestrom nicht länger instantan auf einen Temperaturgradienten ein, sondern benötigt eine Relaxationszeit, um sich aufzubauen. Die Relaxationszeit τ_q ist wie die Wärmeleitfähigkeit λ eine Materialkonstante. Die Lösung der Cattaneo-Gleichung ist nicht wie bei der Fourier-Gleichung eine parabolische Differentialgleichung, sondern eine hyperbolische

$$\dot{T}(\vec{x}, t) + \tau_q \ddot{T}(\vec{x}, t) - a_0 \Delta T(\vec{x}, t) = 0. \quad (3.88)$$

Genauer gesagt liegt hier eine Telegraphengleichung vor, da $\tau_q \geq 0$ gilt, ist sie hyperbolisch. Die Wellengeschwindigkeit ist a_0/τ_q . Tatsächlich wurden dazu auch Experimente gemacht und eine Wellengeschwindigkeit für Wärmeleitungsvorgänge konnte bestimmt werden, sodass diese Erweiterung unter den entsprechenden Randbedingungen Relevanz hat. In Bose-Einstein-Kondensaten findet Wärmetransport sogar ausschließlich mit Wellen- und nicht mit Diffusionsprozessen statt, d.h. der Dämpfungsterm $\dot{T}(\vec{x}, t)$ verschwindet. Auch hier kann man wieder ein mikroskopisches Bild entwickeln. Für das Fouriersgesetz kann man Teilchen annehmen, die durch brownische Molekularbewegung von Gebieten höherer Temperatur in Gebiete niedrigerer Temperatur wandern, hier kommt noch hinzu, dass diese Teilchen eine Trägheit, z.B. die Massenträgheit besitzen, die verhindert, dass dieser Prozess sofort einsetzt. Entsprechend kann sie auch zu Überschwingern führen.

3.4 Dielektrische Relaxation

Nachdem wir im vorherigen Unterkapitel die CIT eingeführt haben, wollen wir jetzt eine Modellbildung vornehmen, die für die dielektrische Relaxation relevant ist, ein Vorgang, den man vor allem in der dielektrischen Spektroskopie auswertet[50]. Wir wollen in diesem Unterkapitel sehen, wie man das Verhalten eines Systems, das man bei der dielektrischen Spektroskopie misst, gut theoretisch beschreiben kann. Wir möchten zuerst mit den Annahmen beginnen, die wir zugrunde legen:

1. Vernachlässigung von:
makroskopischer Geschwindigkeit \vec{v} , elektrischer Leitung \vec{i} , Magnetisierung \vec{M} , Elektrostriktion, Phasenübergänge (z.B. Ferroelektrizität), Thermopolarisation, Pyroelektrizität.
2. Konstante Dichte $\rho = \text{const} = \rho_0$,
3. Isotropes Materialverhalten, d.h. \vec{E}, \vec{p} sind parallele Vektorfelder
4. Klassische Irreversible Thermodynamik (CIT)
5. keine chemischen Reaktionen (z.B. Wasserstoffbrückenbindung)

Die aus diesen Annahmen resultierende Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik haben wir bereits in Gl. 3.74 aufgeschrieben

$$\dot{u} = -\nabla \cdot \vec{q} + \vec{E} \cdot \dot{\vec{p}}. \quad (3.89)$$

Wir haben bereits die spezifische Polarisation \vec{p} eingeführt, wir wollen sie aber ein wenig verallgemeinern, indem wir zulassen, dass es mehrere Polarisationen gibt

$$\vec{p} = \sum_{k=1}^n \vec{p}_k. \quad (3.90)$$

Die resultierende Polarisation stellt sich als die Summe von Einzelpolarisationen heraus. Eine solche Aufteilung macht Sinn, wenn es verschiedene Prozesse gibt, die bekanntesten Vertreter sind Orientierungs- und Verschiebungspolarisation. Man kann sie unterscheiden, da ihnen verschiedene mikroskopische Prozesse zugrunde liegen. Außerdem haben wir immer von spezifischer Polarisation gesprochen, solange wir Systeme behandeln, in denen die Dichte ρ konstant ist, gibt es keinen Unterschied zur Polarisation pro Volumeneinheit. In einem mikroskopischen Bild liegt Polarisation vor, wenn verschiedene Ladungen räumlich getrennt sind. Wir haben hier implizit eine Mittelung über den Raum vorgenommen und gelangen damit zu einer Polarisation pro Volumeneinheit, die eine Abstraktion einer expliziten Ladungsverteilung darstellt. Diese Vorgehensweise findet sich bereits bei sehr alten Theorien[51] und ist ganz im Sinne einer Kontinuumsmechanik. Das Beispiel mit der Orientierungs- und Verschiebungspolarisation beschreibt einen Fall, bei dem ein Molekül mehrere Polarisationsprozesse aufweist, es ist aber genauso denkbar, dass ein System aus mehreren Molekülen mit verschiedenen Polarisationsprozessen besteht, dieses Modell unterscheidet nicht zwischen diesen Beispielen.

Die spezifische innere Energie nimmt dann die kanonische Form an

$$u = \bar{u}(s, \vec{p}_1^2, \vec{p}_2^2, \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{n-1} \cdot \vec{p}_n, \vec{p}_n^2). \quad (3.91)$$

Aufgrund der konstanten Dichte fallen Beiträge, die mit Volumenänderung oder Druckänderung zu tun haben, weg. Die Polarisationen können nur in Form ihrer algebraischen Invarianten eingehen, da wir ein isotropes System behandeln. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, kann man Abhängigkeiten aus der Zustandsfunktion rausziehen und explizit modellieren, für die Annahme schwacher Felder gelangen wir zu

$$\bar{u} = \hat{u}(s) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \frac{\vec{p}_k^2}{\epsilon_0 \epsilon_{r,k}(s)} + \text{HOT}. \quad (3.92)$$

HOT steht hier für *higher order terms*, d.h. Beiträge die mit höherer Potenz als \vec{p}^2 eingehen. Für schwache Felder sind diese Beiträge vernachlässigbar. Die thermodynamischen Variablen definieren sich dann wie üblich durch Ableitung

$$T(s, \vec{p}_1^2, \dots, \vec{p}_n^2) := \bar{u}_s \big|_{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n}, \quad (3.93)$$

$$\vec{E}_{eq}(s) := \bar{u}_{\vec{p}_k} \big|_{s, \dots, \vec{p}_{k-1}, \vec{p}_{k+1}, \dots, \vec{p}_n}, \quad (3.94)$$

$$\bar{u}_{\vec{p}_k \vec{p}_k} \big|_{s, \dots, \vec{p}_{k-1}, \vec{p}_{k+1}, \dots, \vec{p}_n} := \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,k}}, \epsilon_{r,k} > 0. \quad (3.95)$$

Mit der Annahme schwacher Felder gilt

$$\epsilon_0 \vec{E}_{eq} = \vec{p}_k / \epsilon_{r,k}, \quad (3.96)$$

was bedeutet, dass es zu jedem \vec{p}_k ein elektrisches Feld \vec{E}_{eq} im Gleichgewicht gibt, das realisiert wird, solange die Anregungsfrequenzen hinreichend klein sind, d.h. $\omega \ll \max(1/\tau_k, k \in [1, n])$. Die Permittivitäten $\epsilon_{r,k}$ wurden bereits vorher verwendet, hier ist noch anzumerken, dass es für jeden Polarisationsprozess eine Konstante $\epsilon_{r,k}$ gibt und dass sie auch positiv sein müssen, was aus der Konvexität der Zustandsfunktion u folgt. Sie ist gegeben, solange keine Phasenübergänge durchlaufen werden oder die

Zustandsfunktion aus vergleichbaren Gründen instabil wird. Sie ist eine zwingende Forderung, wenn man die Stabilität des Gleichgewichts annimmt.

An dieser Stelle würden wir uns überlegen, wie die Entropiebilanz für dieses System aussieht, das haben wir aber bereits im letzten Unterkapitel getan, deshalb können wir direkt die Gleichung 3.78 übernehmen

$$\dot{s} + \nabla \cdot \frac{\vec{q}}{T} = \vec{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \cdot \sum_{k=1}^n \dot{\vec{p}}_k. \quad (3.97)$$

Wir haben lediglich die Einzelpolarisation durch die Summe von Polarisationen ausgetauscht. Dementsprechend folgen dieselben Aussagen bezüglich der Entropieproduktion unabhängiger Prozesse. Wir können nun Gl. 3.84 mit Gl. 3.96 kombinieren

$$\dot{\vec{p}}_k = -\frac{L_{p,k}}{T} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) = -\frac{L_{p,k}}{\epsilon_0 \epsilon_{r,k} T} (\vec{p}_k - \epsilon_0 \epsilon_{r,k} \vec{E}), \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (3.98)$$

Wir haben für die Kopplungskonstante noch einen Index k eingeführt, der für die jeweiligen Polarisationsprozesse steht. Nun können wir eine Relaxationszeit τ einführen

$$\tau_k = \epsilon_0 \epsilon_{r,k} \frac{T}{L_{p,k}}. \quad (3.99)$$

Wenn wir diese Größe nun in Gl. 3.98 einsetzen, erhalten wir

$$\tau_k \dot{\vec{p}}_k + \vec{p}_k = \epsilon_0 \epsilon_{r,k} \vec{E}. \quad (3.100)$$

Dieses Ergebnis ist sehr nützlich, da es die von Debye selbst formulierte Gleichung zur dielektrischen Relaxation ist[50]. Sie wurde damals ad-hoc formuliert, ohne eine formale Herleitung aus der Thermodynamik. Dadurch können wir die Grenzen dieses Gesetzes angeben, die durch die Annahme schwacher Felder gegeben sind, d.h. Terme höherer Ordnung als \vec{p}^2 müssen vernachlässigbar sein.

3.4.1 Gekoppelte Polarisationsprozesse

Um gekoppelte Polarisationsprozesse zu betrachten, wollen wir erst mal nur zwei Prozesse verwenden

$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad (3.101)$$

mit

$$\dot{\vec{p}}_1 = -\frac{L_{p,11}(T)}{T} \left(\frac{\vec{p}_1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,1}} - \vec{E} \right) - \frac{L_{p,12}(T)}{T} \left(\frac{\vec{p}_2}{\epsilon_0 \epsilon_{r,2}} - \vec{E} \right) \quad (3.102)$$

$$\dot{\vec{p}}_2 = -\frac{L_{p,21}(T)}{T} \left(\frac{\vec{p}_1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,1}} - \vec{E} \right) - \frac{L_{p,22}(T)}{T} \left(\frac{\vec{p}_2}{\epsilon_0 \epsilon_{r,2}} - \vec{E} \right). \quad (3.103)$$

Im Gegensatz zum ungekoppelten Fall haben wir jetzt vier anstatt zwei Kopplungsparameter. Zwischen diesen gelten die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen sowie die Forderungen aus der positiven Entropieproduktion

$$L_{p,12}(T) = L_{p,21}(T) =: L_{p,c}(T), \quad L_{p,11}(T) > 0, \quad L_{p,22}(T) > 0, \quad L_{p,11} L_{p,22} > L_{p,c}^2. \quad (3.104)$$

Mikroskopisch kann man sich beispielsweise ein Molekül vorstellen, dass sowohl durch Drehen einer Kohlenstoffbindung anders polarisiert werden kann, als auch durch Verbiegen derselben Bindung, im Prinzip sind beliebige Kombinationen denkbar. Eine Kopplung der Polarisationsprozesse macht dann Sinn, wenn man erwarten kann, dass die Prozesse nicht unabhängig voneinander ablaufen. In einem kontinuumsphysikalischen Bild kann man sich vorstellen, dass zwei Dipole gestreckt und gestaucht werden können und mit einer linearen Feder verbunden sind. Mit Kopplungen wird die Debye-Gleichung wie folgt erweitert

$$\tau_1 \dot{\vec{p}}_1 + \vec{p}_1 + \kappa_1 \vec{p}_2 = \epsilon_0(\epsilon_{r,1} + \kappa_1 \epsilon_{r,2}) \vec{E}, \quad (3.105)$$

$$\tau_2 \dot{\vec{p}}_2 + \vec{p}_2 + \kappa_2 \vec{p}_1 = \epsilon_0(\epsilon_{r,2} + \kappa_2 \epsilon_{r,1}) \vec{E}, \quad (3.106)$$

wobei die Relaxationszeiten wie bereits eingeführt verwendet wurden und relative Kreuzkopplungsterme κ eingeführt wurden

$$\tau_1 := \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,1} T}{L_{p,11}}, \quad \tau_2 := \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,2} T}{L_{p,22}}, \quad \kappa_1 := \frac{\epsilon_{r,1}}{\epsilon_{r,2}} \frac{L_c}{L_{p,11}}, \quad \kappa_2 := \frac{\epsilon_{r,2}}{\epsilon_{r,1}} \frac{L_c}{L_{p,22}}. \quad (3.107)$$

Man gelangt mit $L_{p,c} = 0$ wieder zur Theorie ungekoppelter Polarisation, siehe Gl. 3.100. Man sieht auch, dass ein Vertauschen der Indizes nichts an den Gleichungen ändert, dies sollte bei einer Theorie isotroper Systeme auch immer so sein.

Da in den dielektrischen Messungen vor allem die Fouriertransformierten betrachtet werden[1], wollen wir diese zum Vergleich auch bestimmen

$$(p_1, p_2, E) = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{E}) e^{-i\omega t}, \quad (3.108)$$

mit

$$\hat{p}_{1/2} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_{r,1/2}(\omega) \hat{E}, \quad (3.109)$$

und

$$\hat{\epsilon}_{r,1} = \frac{(\epsilon_{r,1} + \kappa_1 \epsilon_{r,2})(1 - i\omega\tau_2) - \kappa_1(\epsilon_{r,2} + \kappa_2 \epsilon_{r,1})}{(1 - i\omega\tau_1)(1 - i\omega\tau_2) - \kappa_1 \kappa_2}, \quad \hat{\epsilon}_{r,2} = \frac{(\epsilon_{r,2} + \kappa_2 \epsilon_{r,1})(1 - i\omega\tau_1) - \kappa_2(\epsilon_{r,1} + \kappa_1 \epsilon_{r,2})}{(1 - i\omega\tau_1)(1 - i\omega\tau_2) - \kappa_1 \kappa_2}, \quad (3.110)$$

dementsprechend gilt

$$\hat{p} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r(\omega) \hat{E}, \quad (3.111)$$

$$\hat{\epsilon}_r = \hat{\epsilon}_{r,1} + \hat{\epsilon}_{r,2} \quad (3.112)$$

somit können wir die dielektrische Funktion für zwei gekoppelte Polarisationsprozesse aufschreiben, wobei der Realteil den Speicheranteil der dielektrische Antwortfunktion darstellt und der Imaginärteil den dielektrischen Verlust beschreibt

$$\hat{\epsilon}_r(\omega) = \frac{(\epsilon_{r,1} + \kappa_1 \epsilon_{r,2})(1 - i\omega\tau_2) + (\epsilon_{r,2} + \kappa_2 \epsilon_{r,1})(1 - i\omega\tau_1) - \kappa_2(\epsilon_{r,1} + \kappa_1 \epsilon_{r,2}) - \kappa_1(\epsilon_{r,2} + \kappa_2 \epsilon_{r,1})}{(1 - i\omega\tau_1)(1 - i\omega\tau_2) - \kappa_1 \kappa_2}. \quad (3.113)$$

die Einzelbeiträge sind dann

$$\text{Im}(\hat{\epsilon}_r(\omega)) = \frac{\omega(\epsilon_{r1}\tau_1(1 + \kappa_1\kappa_2^2 + \omega^2\tau_2^2 - \kappa_2(1 + \kappa_1 - \omega^2\tau_1\tau_2)))}{\kappa_1^2\kappa_2^2 + 2\kappa_1\kappa_2(-1 + \omega^2\tau_1\tau_2) + (1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)} + \frac{\epsilon_{r2}\tau_2(1 + \kappa_1^2\kappa_2 + \omega^2\tau_1^2 - \kappa_1(1 + \kappa_2 - \omega^2\tau_1\tau_2))}{\kappa_1^2\kappa_2^2 + 2\kappa_1\kappa_2(-1 + \omega^2\tau_1\tau_2) + (1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)} \quad (3.114)$$

$$\text{Re}(\hat{\epsilon}_r(\omega)) = \frac{\epsilon_{r1}(1 + \kappa_1^2\kappa_2^2 + \omega^2\tau_2^2 + \omega^2\kappa_2\tau_1(\tau_1 + \tau_2) + \kappa_1\kappa_2(-2 + \omega^2\tau_1\tau_2))}{\kappa_1^2\kappa_2^2 + 2\kappa_1\kappa_2(-1 + \omega^2\tau_1\tau_2) + (1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)} + \frac{\epsilon_{r2}(1 + \kappa_1^2\kappa_2^2 + \omega^2\tau_1^2 + \kappa_1(\omega^2\tau_2(\tau_1 + \tau_2) + \kappa_2(-2 + \omega^2\tau_1\tau_2)))}{\kappa_1^2\kappa_2^2 + 2\kappa_1\kappa_2(-1 + \omega^2\tau_1\tau_2) + (1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)} \quad (3.115)$$

Der Realteil $\text{Re}(\hat{\epsilon}_r(\omega))$ und der Imaginärteil $\text{Im}(\hat{\epsilon}_r(\omega))$ werden hier in Abhängigkeit von $\omega\tau_1$ mit den Konstanten $\tau_{1,2}$, $\epsilon_{r1/r,2}$ und $\kappa_{1,2}$ angegeben. Sowohl das gekoppelte wie auch das ungekoppelte Modell nähern sich bei sehr hohen Frequenzen dem Verhalten des Vakuums an. Das heißt, dass die dielektrische Funktion auf null abfällt und das Material komplett transparent wird. Das bedeutet gleichzeitig, dass auch die Lichtgeschwindigkeit des Vakuums für die Ausbreitungsgeschwindigkeit angenommen wird. Es ist sehr fragwürdig, ob dieses Verhalten tatsächlich zutrifft.

Deshalb wollen wir den Polarisationsprozess wie folgt beschreiben

$$\tau_1\dot{\vec{p}}_1 + \vec{p}_1 = \epsilon_0\epsilon_{r,1}\vec{E}, \quad (3.116)$$

$$\tau_2\dot{\vec{p}}_2 + \vec{p}_2 = \epsilon_0\epsilon_{r,2}\vec{E}, \quad (3.117)$$

$$\vec{p}_3 = \epsilon_0\epsilon_{r,3}\vec{E}, \quad (3.118)$$

man sieht hier, dass der neu eingeführte Polarisationsprozess (Gl. 3.118) mit verschwindenden Relaxa-

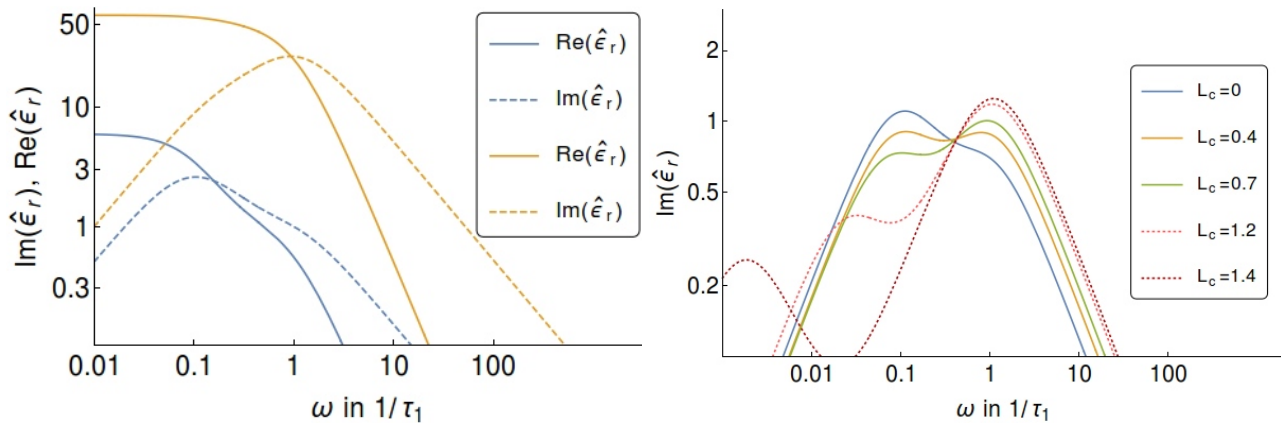


Abbildung 3.5.: Gl. 3.113 ist hier abgebildet. **Links:** Imaginärteil (gestrichelt) und Realteil (durchgezogen) der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ sind für die Konstanten $\tau_1 = 1, \tau_2 = 10$, $\epsilon_{r1} = 1$, $\epsilon_{r2} = 5$ (blau) und $\tau_1 = 1, \tau_2 = 5$, $\epsilon_{r1} = 50$, $\epsilon_{r2} = 10$ (orange) dargestellt. Für beide Beispiele ist $\kappa_1 = \kappa_2 = 0 = L_{pc}$. **Rechts:** Hier wird der Einfluss der Kopplungskonstanten L_{pc} auf die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ gezeigt. $L_{pc} = 0$ (blau), $L_{pc} = 0.4$ (orange), $L_{pc} = 0.7$ (grün) und $L_{pc} = 1.2$ (rot). Außerdem zeigt $L_{pc} = 1.4$ (dunkelrot) ein Beispiel für eine thermodynamisch nicht mögliche Dispersionskurve (gepunktet), siehe Gl. 3.104.

tionszeiten $\tau = 0$ aus der bereits formulierten Gleichung 3.116 hervorgeht. Wir gelangen somit zu einem erweiterten Modell für die Dispersionsrelation, d.h. die dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}_r(\omega) = \frac{\epsilon_{r,1}(1 + i\omega\tau_1)}{(1 + \omega^2\tau_1^2)} + \frac{\epsilon_{r,2}(1 + i\omega\tau_2)}{(1 + \omega^2\tau_2^2)} + \epsilon_{r,3}. \quad (3.119)$$

Durch den neuen Term wird vor allem der Realteil für hohe Frequenzen angepasst, passend zu den Ergebnissen aus Messungen[50, 1]. Wir wollen daher einen nicht-relaxierenden Polarisationsprozess einführen, der keinen Einfluss auf den Imaginärteil, aber auf den Realteil der dielektrischen Funktion haben wird. Dadurch wird auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen im Medium angepasst. Es kann sein, dass es in der Natur nicht möglich ist, so hohe Frequenzen zu erzeugen, so dass Materie vollständig durchsichtig wird, d.h. die Lichtgeschwindigkeit des Vakuums angenommen wird. Immer wenn durch neue Technik in neue Frequenzdomänen vorgedrungen wurde, haben die Experimentatoren auch neue Prozesse in Materie gefunden, die auf diese Frequenzen reagieren. Diese Prozesse unterscheiden sich vom Verhalten des Vakuums. Es muss auch bedacht werden, dass immer Prozesse der Materie verwendet werden, um Wellen zu erzeugen, so dass es dann mindestens dieselben Prozesse sein müssen, die auch wieder auf diese Wellen reagieren können. Beispielsweise geht man beim Übergang von optischen Wellen, d.h. Licht zu Röntgenstrahlung zu höheren Frequenzen, das Atom mit seiner Hülle wird dann zwar durchsichtig, aber der Atomkern tritt dann in Wechselwirkung mit den Wellen. Geht man dann weiter zu höheren Frequenzen, regt man höhere Moden des Atomkerns an, bis man einzelne Atombausteine anregt und dann wieder die Bausteine und so weiter. Dieser Vorgang würde erst enden, wenn wir bei Elementarteilchen angelangen, die dann aber auch nur Wellen begrenzter Frequenz erzeugen könnten, auf die sie wiederum reagieren könnten. Es ist daher also auch aus physikalischer Sicht naheliegend einen Polarisationsprozess anzunehmen, der selbst bei beliebig hohen Frequenzen noch reagieren kann. Wir modellieren diesen Prozess als einen ohne Relaxationszeit, der instantan reagieren kann.

In der Literatur[52, 53, 54] wurde dieses Thema auch bereits behandelt, die Auswirkung von Kopplungen wurden bisher nicht ausgerechnet, aber auch die Annahme eines instantanen Prozess wurde mit anderer Begründung und Herleitung gezeigt[52]. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden veröffentlicht[55], auch mit Erweiterungen, die die EIT zugrunde legen, wurden ausgeführt. Wir stellen diesen Teil hier nicht vor, aber den folgenden Teil, der nicht nur die dielektrische Relaxation beschreibt, sondern auch die Ausbreitung im Raum mit Wellen, es handelt sich dabei um das Riemann-Problem, das schon ähnlich behandelt wurde[56]. Möchte man besonders hohe Frequenzen behandeln, ist es sinnvoll auch räumlich nichtlokale Wechselwirkung zu betrachten[57, 58].

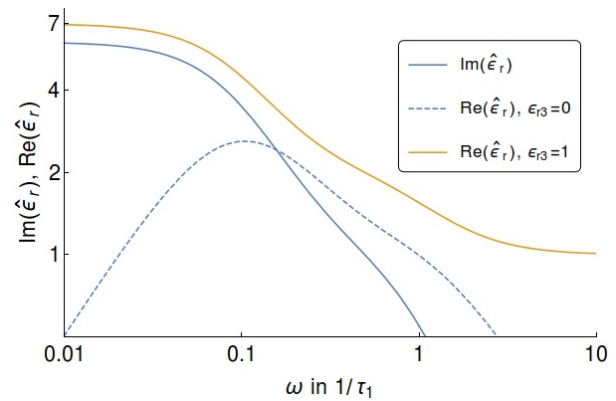


Abbildung 3.6.: Der Imaginärteil (gestrichelt) als auch der Realteil (durchgezogen) der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ sind hier zu sehen. Die blaue Kurve repräsentiert 3.113, wohingegen die orangene Gl. 3.119 repräsentiert. Der Realteil ist bei beiden identisch. Die verwendeten Konstanten sind $\kappa_{1,2} = 0$, $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$, $\epsilon_{r,1} = 1$, $\epsilon_{r,2} = 5$ und $\epsilon_{r,3} = 1$.

3.4.2 Evolutionsgleichungen

Wir verwenden wieder dieselben Annahmen (s. 3.4), möchten jetzt aber komplette Feldgleichungen verwenden, d.h. wir benötigen die Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.120)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.121)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \dot{\vec{D}} \quad (3.122)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (3.123)$$

ohne Magnetisierung können wir das Magnetfeld mit $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ beschreiben, es gibt allerdings eine Polarisation $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p}$. Dies führt uns zu

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{p}) = 0, \quad (3.124)$$

$$\nabla \times \vec{H} = (\epsilon_0 \dot{\vec{E}} + \dot{\vec{p}}), \quad (3.125)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \dot{\vec{H}}. \quad (3.126)$$

Indem wir die Rotation auf das Faradaysche Gesetz 3.126 anwenden und das Amperesche Gesetz 3.125 nach der Zeit ableiten, können wir $\vec{H}(\vec{x}, t)$ eliminieren:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 (\epsilon_0 \ddot{\vec{E}} + \ddot{\vec{p}}) \quad (3.127)$$

in das wir die Lichtgeschwindigkeit $c_0^2 := 1/(\epsilon_0, \mu_0)$ einsetzen können, wobei μ_0 die Magnetische Feldkonstante ist und wir verwenden die Summe für die Polarisation aus Gl. 3.90.

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c_0^2} \ddot{\vec{E}} = -\mu_0 \sum_{k=1}^n \ddot{\vec{p}}_k. \quad (3.128)$$

Die Gleichungen 3.127 und 3.129 sind zusammen ein mathematisch geschlossenes Gleichungssystem, das ein dielektrisch relaxierendes elektromagnetisches Feld in drei Dimensionen beschreibt. Es müssen lediglich noch Anfangs- und Randwerte vorgegeben werden. Eine konkrete Lösung mit solchen Anfangs- und Randwerten werden wir später in Form des *Signalproblems* zeigen. Den Zusammenhang zwischen \vec{E} und \vec{p} können wir mit Einführen des *Relaxationsoperators* $(\tau_k \frac{\partial}{\partial t} + 1)$ herstellen, solange unsere Annahmen erfüllt sind, konkret bedeutet das:

$$(\tau_k \frac{\partial}{\partial t} + 1) \frac{\vec{p}_k}{\epsilon_0} = \epsilon_{r,k} \vec{E}, \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (3.129)$$

durch k -faches Anwenden dieses Operators können wir Gl. 3.128 nur in Abhängigkeit von \vec{E} darstellen und die Abhängigkeit von \vec{p} eliminieren. k -faches Anwenden bedeutet, dass wir für jeden Polarisationsprozess einmal den Relaxationsoperator ansetzen, d.h.

$$\prod_{k=1}^n (\tau_k \frac{\partial}{\partial t} + 1) \quad (3.130)$$

wird letztendlich verwendet. Wir zeigen das allgemeine Ergebnis in Gl. 3.141, nachdem wir den Fall mit zwei Polarisationsprozessen gerechnet haben. Wir können diese Eliminierung nur durchführen, wenn die Relaxationszeiten τ_k Konstanten sind, was wie wir bereits erläutert haben, immer nur eine Näherung ist. Konkret wollen wir ein Beispiel betrachten, das drei Polarisierungen enthält, wobei 2 Polarisierungen relaxierend sind, entsprechend Gl. 3.116 und eine instantan ist und die hohen Frequenzen abdeckt, entsprechend Gl. 3.118. Wir beschränken uns auf eine Dimension, indem wir folgende Felder annehmen

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E(x, t) \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B(x, t) \end{pmatrix}, \vec{p}_k = \begin{pmatrix} 0 \\ p_k(x, t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.131)$$

Die Feldgleichungen sind dann:

$$\dot{B} + E_x = 0, \quad (3.132)$$

$$\epsilon_0 \ddot{E} + \dot{p}_1 + \dot{p}_2 + \dot{p}_3 + \frac{B_x}{\mu_0} = 0, \quad (3.133)$$

$$\tau_1 \dot{p}_1 + p_1 = \epsilon_0 \epsilon_{r,1} E, \quad (3.134)$$

$$\tau_2 \dot{p}_2 + p_2 = \epsilon_0 \epsilon_{r,2} E, \quad (3.135)$$

$$p_3 = \epsilon_0 \epsilon_{r,3} E. \quad (3.136)$$

Das System der Gleichungen 3.132 - 3.136 stellt ein System partieller Differentialgleichungen 1. Ordnung für $B(x, t), E(x, t), p_{1,2}(x, t)$ dar, nachdem p_3 durch die Wahl der Anfangsbedingungen eliminiert wurde. Beispielsweise lässt es sich mit den folgenden Anfangswerten $B(x, 0), E(x, 0), p_{1,2}(x, 0)$ mit $p_3(x, 0) = \epsilon_0 \epsilon_{r,3} E(x, 0)$ eindeutig festlegen. Ein anderes Beispiel ist das Signalproblem, d.h. $E(0, t), E(x, 0), B(x, 0)$, sowie $p_{1,2}(x, 0)$; dieses werden wir noch genauer behandeln. Durch Eliminierung von B und $p_{1,2,3}$ erhalten wir eine einzige Gleichung für E :

$$\begin{aligned} & \frac{\tau_1 \tau_2}{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}} \left(\ddot{E} - \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,3}} E_{xx} \right)^{\bullet\bullet} + \\ & \frac{\tau_1 (1 + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}) + \tau_2 (1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,3})}{\sqrt{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}}} \left(\ddot{E} - \frac{(\tau_1 + \tau_2) c_0^2}{(\tau_1 + \tau_2)(1 + \epsilon_{r,3}) + \tau_2 \epsilon_{r,1} + \tau_1 \epsilon_{r,2}} E_{xx} \right)^{\bullet} + \\ & \ddot{E} - \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}} E_{xx} = 0, \end{aligned} \quad (3.137)$$

es macht Sinn, diese Gleichung durch geschickte Wahl von Konstanten T_1, T_2, a_0, a_1 und a_2 zu komprimieren

$$T_1 := \frac{\tau_1 (1 + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}) + \tau_2 (1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,3})}{\sqrt{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}}}, \quad T_2^2 := \frac{\tau_1 \tau_2}{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}}, \quad (3.138)$$

$$a_0^2 := \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}}, \quad a_1^2 := \frac{(\tau_1 + \tau_2) c_0^2}{(\tau_1 + \tau_2)(1 + \epsilon_{r,3}) + \tau_2 \epsilon_{r,1} + \tau_1 \epsilon_{r,2}}, \quad a_2^2 := \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,3}}, \quad (3.139)$$

so dass folgende Form angenommen wird:

$$T_2^2 (\ddot{E} - a_2^2 E_{xx})^{\bullet\bullet} + T_1 (\ddot{E} - a_1^2 E_{xx})^{\bullet} + \ddot{E} - a_0^2 E_{xx} = 0. \quad (3.140)$$

Diese Gleichung erlaubt es uns ein qualitatives Bild des Lösungsverhaltens zu entwickeln, das durch die Struktur dieser Gleichung definiert wird. Zuerst wollen wir erwähnen, dass wir dieselbe Gleichung erhalten hätten, wenn wir das elektrische Feld eliminiert hätten, so dass die Gleichung das Magnetfeld $B(x, t)$ ausweist, dann wäre aber die z -Komponente des Magnetfeldes beschrieben und nicht die y -Komponente des elektrischen Feldes, da die Wahl der Achsen beliebig ist, macht das keinen Unterschied. Wir haben hier eine partielle Differentialgleichung, 4. Ordnung in der Zeit und 2. Ordnung im Ort und konstante Koeffizienten und zwei Debye-Relaxationen bezüglich der Polarisierung, sowie einen instantanen Relaxationsprozess. Die Konstanten a_0, a_1, a_2 beschreiben Ausbreitungsgeschwindigkeiten und folgen einer Ordnung $a_2 > a_1 > a_0$, die sich zwingend aus der Ordnung der Relaxationszeiten $\tau_{1,2} > 0$ und den Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{r,1}, \epsilon_{r,2}, \epsilon_{r,3} > 0$ ergeben. Es gibt noch eine weitere Ausbreitungsgeschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit, sie ist immer die höchste, es gilt $c_0 > a_2$, somit wird die Relativitätstheorie hier nicht verletzt. Darüber hinaus gilt $0 < T_2 < T_1$. Wir werden in einem späteren Abschnitt (3.4.4) zeigen, was passiert, wenn man diese Bedingungen verletzt. Der Spezialfall $a_0 = a_1 = a_2$ sorgt dafür, dass die Ordnung der Gleichung so weit reduziert wird, dass nur noch eine einfache Wellengleichung vorliegt, die von der d'Alembert Gleichung gelöst wird, aber auch keinen Relaxationsprozess mehr beschreibt. Bevor wir uns mit den konkreten Lösungen beschäftigen wollen, noch ein paar Anmerkungen. Es ist nicht zwingend sich auf zwei Relaxationsprozesse zu beschränken, wir können das Gleichungssystem auch für n -fache ungekoppelte dielektrische Polarisierung beschreiben:

$$\ddot{E} - a_0^2 E_{xx} + \sum_{k=1}^n T_k^k \frac{\partial^k}{\partial t^k} (\ddot{E} - a_k^2 E_{xx}) = 0, \quad (3.141)$$

es gelten wieder dieselben Relationen zwischen den Koeffizienten

$$a_n > a_{n-1} > \dots > a_0 > 0, \quad (3.142)$$

$$0 < T_n < T_{n-1} < \dots < T_1. \quad (3.143)$$

Wir haben die a_k bereits als Ausbreitungsgeschwindigkeiten bezeichnet, genauer gesagt sind es die Phasengeschwindigkeiten. Aus den Ungleichungen 3.143 kann man erkennen, dass die hohen Phasengeschwindigkeiten mit den kleinen charakteristischen Zeiten T_k assoziiert sind. Dies ist nicht besonders überraschend, dass es aber eine solche Ordnung gibt, ist sehr nützlich. Es erlaubt uns eine Wellenhierarchie zu erkennen, die wir im folgenden Abschnitt ausnutzen wollen.

3.4.3 Asymptotiken

Das Problem an Gl. 3.140 ist, dass wir keine analytische Lösung kennen. Das bedeutet, dass wir entweder eine numerische Lösung ausrechnen müssen oder uns erst mal mit asymptotischen Lösungen beschäftigen müssen. Wir wollen beides durchführen, betrachten aber erst die asymptotischen Lösungen, da analytische Lösungen, auch wenn sie nur Näherungen sind, eine große Hilfe bei der Bestimmung der numerischen Lösungen darstellen. Dies liegt daran, dass die analytischen Lösungen gut verifizierbar sind und dann als Orientierung für die Entwicklung einer Numerik dienen können. Andersrum ist das schwierig, da die Numerik immer Zahlenwerte liefert, auch wenn sie fehlerhaft ist und keine Hinweise zu einem möglichen Lösungsweg aufzeigt.

3.4.3.1 Asymptotik für niedrige Frequenzen (LFA, low frequency asymptotics)

Die Näherung der Gleichungen mit Hilfe von Asymptotiken folgt einem einfachen Schema, so wird die Gleichung entlang einer Charakteristik $\ddot{E} \sim a_0^2 E_{xx} = 0$ entwickelt. In diesem Fall wird sie entlang der Phasengeschwindigkeit a_0 bestimmt, dadurch wird die Ordnung der Differentialgleichung reduziert

$$\ddot{E} - a_0^2 E_{xx} + T_1(a_0^2 - a_1^2)\dot{E}_{xx} - T_2^2(a_2^2 - a_0^2)\ddot{E}_{xx} = 0. \quad (3.144)$$

Die Gleichung enthält Frequenzdispersion in hoher Ordnung durch den \ddot{E}_{xx} Term (Boussinesq-Term) und Dissipation durch den \dot{E}_{xx} term (Kelvin-Voigt-Term). Wir gelangen zu einer Korteweg-deVries-Burgers Gleichung (KdVB), wenn wir unidirektionale niedrig frequente Wellen ansetzen, d.h. $\frac{\partial}{\partial t} \sim -a_0 \frac{\partial}{\partial x}$. Dadurch gelangen wir zu

$$\dot{E} + a_0 E_x = T_2^2 a_0 \frac{(a_0^2 - a_2^2)}{2} E_{xxx} - T_1 \frac{(a_0^2 - a_1^2)}{2} E_{xx} \quad (3.145)$$

Die Niedrigfrequenzapproximation von Gl. 3.144 der entsprechenden vollen Evolutionsgleichung 3.140 könnte man regularisierte Boussinesq-Kelvin-Voigt (BqKV) Gleichung nennen, in Anlehnung an die auftauchenden Glieder, die oben bereits benannt wurden. Eine äquivalente Variante derselben Approximation ist

$$\ddot{E} - a_0^2 E_{xx} + T_1(a_0^2 - a_1^2)\dot{E}_{xx} + T_2^2(a_2^2 - a_0^2)a_0^2 E_{xxxx} = 0. \quad (3.146)$$

Das Prinzip eine Niedrigfrequenzapproximation (LFA) in der (x, t) -Ebene anzuwenden kann man auch auf die allgemeine Gleichung mit beliebigen n anwenden, d.h. Gl. 3.141. Dabei wird die LFA durchgeführt, indem in allen Gliedern, außer dem Ersten, \ddot{E} durch $a_0^2 E_{xx}$ ersetzt wird. Analog wird auch wieder die unidirektionale Welle betrachtet ($\frac{\partial}{\partial t} \sim -a_0 \frac{\partial}{\partial x}$) so dass man zu

$$\dot{E} + a_0 E_x = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n T_k^k (-1)^k a_0^{k-1} (a_k^2 - a_0^2) \frac{\partial^{k+1} E}{\partial x^{k+1}}, \quad (3.147)$$

gelangt. Mit einem konstant mitbewegten Koordinatensystem (Galileo-Transformation) mit der Geschwindigkeit a_0 erhält man

$$\dot{E} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n T_k^k (-1)^k a_0^{k-1} (a_k^2 - a_0^2) \frac{\partial^{k+1} E}{\partial x^{k+1}}. \quad (3.148)$$

Als Beispiel wählen wir $n = 4$,

$$\begin{aligned} \dot{E} = & \quad (3.149) \\ & \frac{1}{2} T_1 (a_1^2 - a_0^2) E_{xx} \\ & - \frac{1}{2} T_2^2 a_0 (a_2^2 - a_0^2) E_{xxx} \\ & + \frac{1}{2} T_3^3 a_0^2 (a_3^2 - a_0^2) E_{xxxx} \\ & - \frac{1}{2} T_4^4 a_0^3 (a_4^2 - a_0^2) E_{xxxxx}, \end{aligned}$$

der erste Term entspricht einer Fickschen Diffusion des elektrischen Feldes, der dritte Term (E_{xxxx}) wird in der Literatur[59] langreichweitige Diffusion genannt, der zweite Term findet sich auch in der Korteweg-deVries (KdV) Gleichung als Dispersionsterm wieder, der vierte Term ist dann eine langreichweitige Dispersion. Die Diffusionskonstante $\frac{1}{2}T_1(a_1^2 - a_0^2)$ ist positiv, die nichtlokale Diffusionskonstante auch, damit werden sinnvolle Diffusionsprozesse beschrieben. Gleichung 3.149 erinnert an die linearisierte Cahn-Hilliard Gleichung, die in einem ähnlichen Kontext[60] auch aus thermodynamischen Überlegungen hergeleitet wurde.

3.4.3.2 Asymptotik für mittlere Frequenzen (IFA, intermediate-frequency asymptotics)

Analog zum vorherigen Abschnitt schauen wir uns auch die Asymptotik an, die sich für mittlere Frequenzen ergibt, d.h. wir wenden die Näherung $\ddot{E} - a_1^2 E_{xx} \sim 0$ an und gelangen zu

$$T_2^2(a_1^2 - a_2^2)\dot{E}_{xx} + T_1(\ddot{E} - a_1^2 E_{xx}) + (1 - \frac{a_0^2}{a_1^2})\dot{E} = 0. \quad (3.150)$$

Hier gelangen wir zu einer Telegraphen-Kelvin-Voigt (TKV) Gleichung, die wir so nennen, weil sie eine Telegraphen-Gleichung mit einem zusätzlichen Kelvin-Voigt Term (\dot{E}_{xx}) ist. In der Literatur[61, 60] findet sich eine identische Gleichung mit dem Namen Guyer-Krumhansl Gleichung. Man findet diese Gleichung in einigen physikalischen Modellen, beispielsweise zur Beschreibung von longitudinalen Oszillationen von Kelvin-Voigt Festkörpern. Wir schauen uns wieder unidirektionale Wellen an $\partial/\partial t \sim -a_1 \partial/\partial x$, die IFA gelangt dann zu einer Reaktion-Diffusions-Gleichung:

$$\dot{E} + a_1 E_x + \frac{1}{2T_1} \frac{a_1^2 - a_0^2}{a_1^2} E = \frac{T_2^2}{2T_1} (a_2^2 - a_1^2) E_{xx}. \quad (3.151)$$

Dementsprechend entwickelt sich das Signal entlang $x = a_1 t$ wie folgt

$$\dot{E} + \frac{1}{2T_1} \frac{a_1^2 - a_0^2}{a_1^2} E = \frac{T_2^2}{2T_1} (a_2^2 - a_1^2) E_{xx}. \quad (3.152)$$

Es handelt sich bei der IFA um die einfachste Variante einer linearen Reaktions-Diffusions-Gleichung, die wir in dieser Arbeit noch behandeln werden. Wir können diese Gleichung in eine reine Diffusionsgleichung transformieren

$$E = e^{-t/\tau} f(x - a_1 t, t), \quad \dot{f} = D f_{xx} \quad (3.153)$$

mit D und τ definiert durch

$$\frac{1}{\tau} := \frac{1}{2T_1} \frac{a_1^2 - a_0^2}{a_1^2}, \quad D := \frac{T_2^2}{2T_1} (a_2^2 - a_1^2). \quad (3.154)$$

Auch hier ist es wieder zwingend, dass diese Koeffizienten positiv sind, um den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht zu verletzen.

3.4.3.3 Asymptotik für hohe Frequenzen (HFA, high-frequency asymptotics)

Wie zuvor auch, ergibt sich die Hochfrequenzasymptotik durch Ansetzen einer Näherung für Gl. 3.138, konkret heißt das $\ddot{E} - a_2^2 E_{xx} \sim 0$. Hier ergibt sich eine Telegraphen-Klein-Gordon-Gleichung

$$\ddot{E} - \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,3}} E_{xx} + \frac{\sqrt{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}} (\epsilon_{r,2} \tau_1 + \epsilon_{r,3} \tau_1 + \epsilon_{r,1} \tau_2)}{\tau_1 \tau_2} \dot{E} + \frac{(1 + \epsilon_{r,3})}{\tau_1 \tau_2} E = 0. \quad (3.155)$$

Analog zu den anderen Benennungen ergibt sich der Name durch den Potentialterm E , der eine Klein-Gordon-Gleichung von einer Wellengleichung unterscheidet und dem Dämpfungsterm \dot{E} , der eine Telegraphen-Gleichung von einer Wellengleichung unterscheidet. Diese Gleichung findet man auch in diversen physikalischen Modellen, in der Literatur[62] findet sie sich beispielsweise als Beschreibung elektromagnetischer Wellen in schlecht isolierten Kabeln. In einem mechanischen Beispiel kann man sich eine eingespannte Gitarrensaite vorstellen, die in einem viskoelastischen Medium schwingt. Mathematisch ist diese Gleichung sehr interessant, da sie sowohl Dissipation als auch Dispersion besitzt und trotzdem hyperbolisch ist. Um diese Eigenschaft zu zeigen, übertragen wir die Gleichung in die Zustandsform, ähnlich wie in *Linear and Nonlinear Waves* von Whitham[34]. Die Zustandsform ist

$$\begin{pmatrix} E \\ \phi \end{pmatrix}^{\bullet} + \begin{pmatrix} \nu & 0 \\ -2a\nu & -\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ \phi \end{pmatrix}_x + \begin{pmatrix} -\phi \\ 2a\phi + (a^2 - b^2)E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.156)$$

entsprechend der Literatur[62] wählen wir die Koeffizienten

$$a := \frac{\sqrt{1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}} (\epsilon_{r,2} \tau_1 + \epsilon_{r,3} \tau_1 + \epsilon_{r,1} \tau_2)}{2\tau_1 \tau_2}, \quad (3.157)$$

$$b := \frac{\sqrt{(1 + \epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2} + \epsilon_{r,3}) (\epsilon_{r,2} \tau_1 + \epsilon_{r,3} \tau_1 + \epsilon_{r,1} \tau_2)^2 - 4\tau_1 \tau_2 (\epsilon_{r,1} + \epsilon_{r,2})}}{2\tau_1 \tau_2}, \quad (3.158)$$

$$\nu^2 := \frac{c_0^2}{1 + \epsilon_{r,3}}, \quad (3.159)$$

Gleichung 3.155 transformiert sich zu

$$\ddot{E} - \nu^2 E_{xx} + 2a\dot{E} + (a^2 - b^2)E = 0. \quad (3.160)$$

Die Gleichung ist äquivalent zu 3.155, wir können jetzt aber eine Lösung über inverse Laplace-Transformation ansetzen, die in der Literatur[62] beschrieben ist. Dazu muss das Feld $E(x, t)$ im Unendlichen abklingen. Wir gelangen zu

$$E(x, t) = e^{-\frac{ax}{\nu}} f\left(t - \frac{x}{\nu}\right) \Theta\left(t - \frac{x}{\nu}\right) + \Theta\left(t - \frac{x}{\nu}\right) \frac{bx}{\nu} \int_{x/\nu}^t f(t-u) e^{-au} \left(u^2 - \frac{x^2}{\nu^2}\right)^{-\frac{1}{2}} I_1\left(b\left(u^2 - \frac{x^2}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right) du, \quad (3.161)$$

mit $f(t) = E(0, t)$ als Randwert bzw. Signal, I_1 als modifizierte Besselfunktion 1. Art und Θ als Heaviside-Funktion. Dadurch wird das Signal vom Rand $x = 0$ in den Halbraum $x > 0$ abgestrahlt und erfüllt die Strahlungsbedingung, die von Sommerfeld formuliert wurde und fordert, dass ein Feld Energie ins Unendliche abstrahlt und von einer Quelle ausgeht und nicht umgekehrt.

Wir können wieder unidirektionale Wellen ansetzen $\frac{\partial}{\partial t} \sim -\nu \frac{\partial}{\partial x}$ und gelangen zu

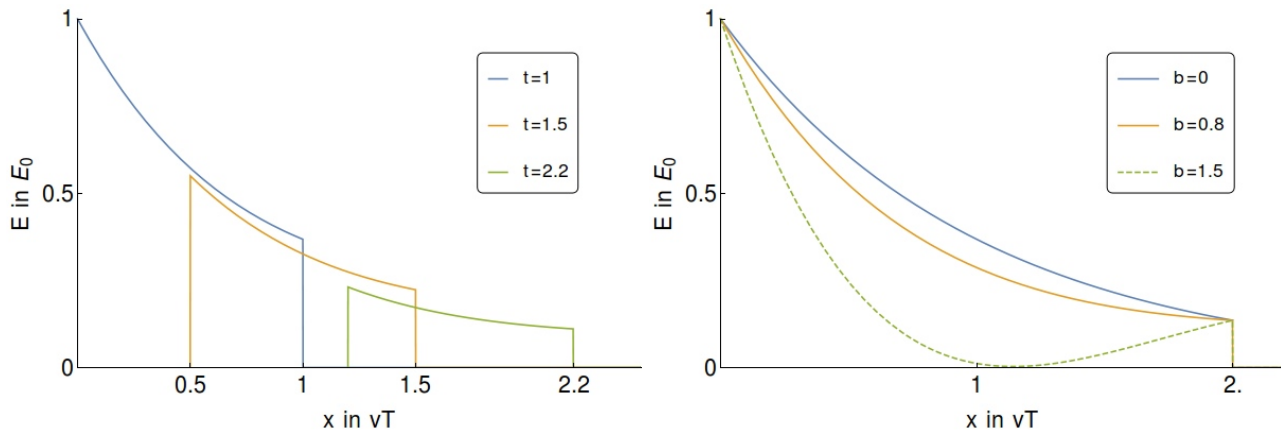


Abbildung 3.7.: Gleichung 3.161 ist hier abgebildet. **Links:** $f(\frac{t}{T}) = E(0, \frac{t}{T}) = \Theta(\frac{t}{T}) - \Theta(\frac{t}{T} - 1)$, wobei T die Pulsbreite angibt. Eine Lösung eines Heaviside-Pulses mit Breite 1 ist hier zu verschiedenen Zeitpunkten zu sehen. **Rechts:** Die Lösung für die Einsfunktion bzw. Heaviside ist für verschiedene Werte für b abgebildet. $b = 0$ in Blau, $b = 0.8$ in Orange und $b = 1.5$ (thermodynamisch unmöglich) in Grün, für alle gilt $a = 1$ und $t = 2T$. Die Fronten bewegen sich mit $v = 1$.

$$2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial}{\partial t} + v\frac{\partial}{\partial x}\right)E + 2a\dot{E} + (a^2 - b^2)E = 0. \quad (3.162)$$

Eine identische analytische Form ist

$$\dot{E} + vE_x + aE + \frac{a^2 - b^2}{2} \int_0^t E(x, \xi) d\xi = 0 \quad (3.163)$$

Diese Integro-Differentialgleichung ist eine linearisierte Varley-Rogers-Gleichung. Die Lösung besitzt eine Sprungstelle, die mit der Geschwindigkeit v wandert und exponentiell gedämpft ist, mit einer Dämpfungszeit $2a$.

3.4.3.4 Übersicht über die verschiedenen Asymptotiken

Zur Veranschaulichung betrachten wir den Lösungsraum, d.h. die (x, t) -Ebene, wobei $x > 0$ und $t > 0$ sind. Wir können verschiedene Bereiche identifizieren, die durch die Charakteristiken $x - a_k t = 0$ ausgezeichnet werden. Für $x = a_2 t$ finden wir die Kopfcharakteristik, dort wird das Ruhegebiet vom Gebiet, in dem die Wellen laufen, getrennt. An der Kopfcharakteristik finden wir das Verhalten entsprechend der HFA, für das die Telegraphen-Klein-Gordon-Gleichung (TKG) eine gute Näherung beschreibt. In der Nähe der Charakteristik $x - a_0 t = 0$ bis zur t -Achse finden wir die LFA, die mit einer Korteweg-deVries-Burgers-Gleichung gut beschrieben wird. Zwischen diesen beiden Charakteristiken ist noch die $x - a_1 t = 0$, die mit einer Reaktions-Diffusions-Gleichung genähert werden kann. Hier muss betont werden, dass diese Lösungen nur in der Nähe der jeweiligen Charakteristiken zutrifft und die Zwischenbereiche komplexeres Verhalten aufweisen.

Wir haben bereits erwähnt, dass in den Zwischenbereichen der Charakteristiken ein komplexeres Verhalten vorliegt. Für diese Bereiche ist keine analytische Lösung bekannt, es ist nur möglich über Numerik Lösungen zu bestimmen. Wir werden im nächsten Abschnitt eine numerische Lösung vorstellen. Um die

Konstruktion dieser Lösung zu motivieren, schauen wir uns nochmal die Zustandsform der allgemeinen Gleichungen 3.140 an. Wir verwenden dabei die Definition $\pi_{1,2}(x, t) := \frac{1}{\epsilon_0} p_{1,2}(x, t)$:

$$\begin{pmatrix} B \\ E \\ \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix}^* + \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ a_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ E \\ \pi_1 \\ \pi_2 \end{pmatrix}_x + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{1+\epsilon_{r,3}} \left(\frac{\epsilon_{r,1} E - \pi_1}{\tau_1} + \frac{\epsilon_{r,2} E - \pi_2}{\tau_2} \right) \\ -\frac{1}{\tau_1} (\epsilon_{r,1} E - \pi_1) \\ -\frac{1}{\tau_2} (\epsilon_{r,2} E - \pi_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.164)$$

mit a_2 definiert durch die Gleichungen 3.139. Das Signalproblem für Gl. 3.164 ist typisch für Einschaltvorgänge und dementsprechend besonders wichtig für Experimente, beispielsweise die Dielektrische Spektroskopie. Allerdings wird dort der Einfluss von räumlichen Heterogenitäten, deren Propagation beim Signalproblem behandelt wird, durch den Versuchsaufbau möglichst minimiert. Eine Lösung für das Gleichungssystem 3.164 ist zwar formal möglich mit einer zeitlichen Laplace-Transformation von B, E, π_1, π_2 , nachdem man die Anfangs- und Randwerte festgelegt hat, aber eine Umkehr des resultierenden Bromwich-Integrals ist nicht möglich, da dafür keine elementaren Funktionen bekannt sind. Man kann hier also nur zeigen, dass eine Lösung existiert, aber keine konstruktive Lösung angeben. Dies ist die mathematische Erklärung, warum wir auf Numerik angewiesen sind.

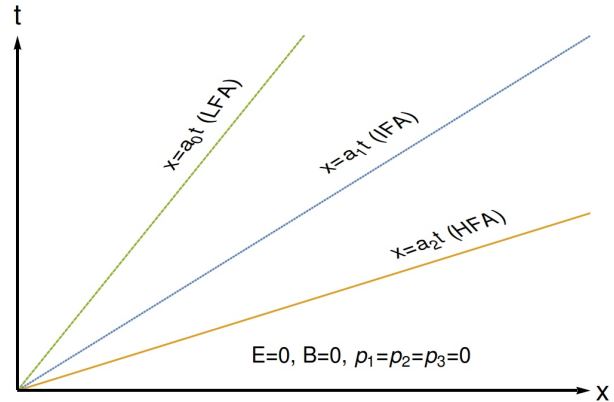


Abbildung 3.8.: Hier sind die Charakteristiken für LFA, IFA und HFA abgebildet. Grün stellt die LFA dar (siehe 3.4.3.1), Blau die IFA (siehe 3.4.3.2) und Orange die HFA (siehe 3.4.3.3). Das feldfreie Gebiet befindet sich rechts von der HFA.

3.4.4 Numerische Lösungen

Daher haben wir numerische Lösungsmethoden verwendet, um explizite Anfangsrandwertprobleme zu lösen. Zuerst haben wir Mathematica[63] mit der Funktion NDSolve verwendet, um numerische Lösungen zu konstruieren. Wir haben die Ergebnisse dann mit der analytischen Lösung für den Hochfrequenzbereich verglichen und ärgerlicherweise konnte Mathematica keine zufriedenstellenden Lösungen erzeugen. Es gibt sowohl Diskretisierungsartefakte als auch numerische Divergenz im Randbereich, man kann dies gut in den Abbildungen 3.9 sehen. Die Fehler der numerischen Lösung hängen stark von den gewählten numerischen Parametern ab und je nachdem wie man die Lösungsfunktion berechnet, kann man ganz unterschiedliche Ergebnisse erzeugen. Dies ist ein großes Problem der Numerik, es ist keinesfalls so wie bei analytischen Lösungen, dass man einfach überprüfen kann, ob eine Lösung korrekt ist oder nicht. Ein numerischer Ansatz erzeugt immer ein Ergebnis, sofern der Programmcode funktioniert. Dieses Ergebnis kann aber völlig unphysikalisch sein. Es ist daher sehr sinnvoll, wenn man zumindest eine analytische Näherungslösung hat, die ein Urteil über die Gültigkeit einer numerischen Lösung fällen kann. Hier in diesem Fall stellt die Lösung der HFA eine solche Orientierung dar, die wir benutzen konnten, um festzustellen, dass die Ergebnisse von NDSolve fehlerhaft sind. Wir haben daher die Methode der Charakteristiken[34] implementiert, die ausnutzt, dass sich hyperbolische Gleichungen auf ihren

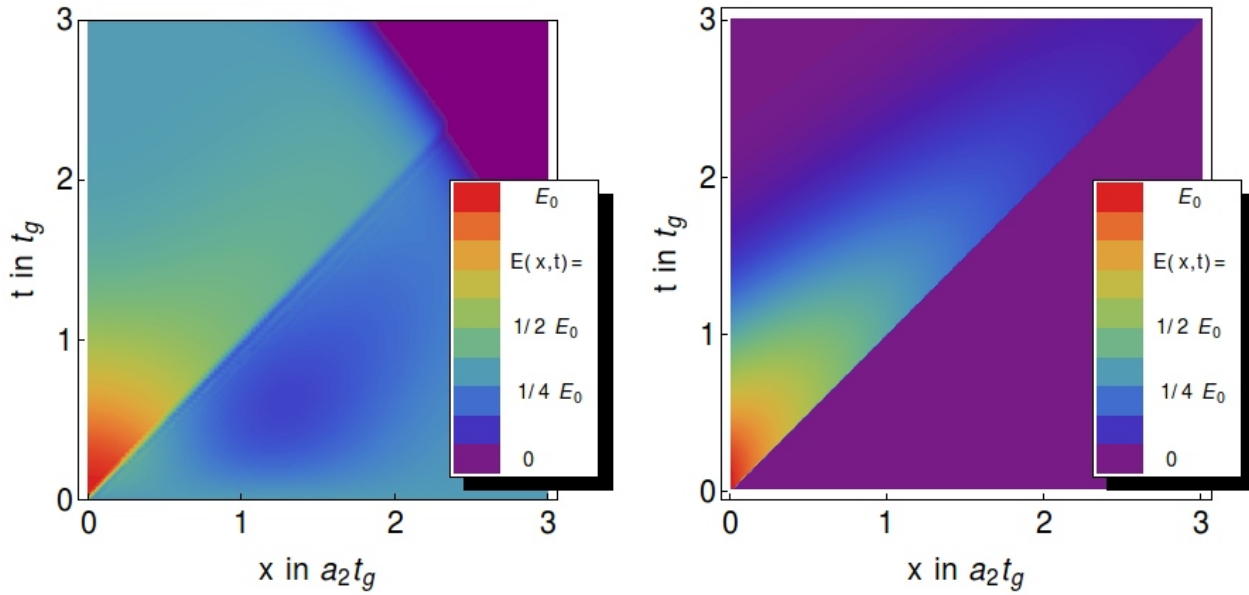


Abbildung 3.9.: Die Farben zeigen den Wert von $E(x, t)$. **Links:** Die numerische Lösung für $x > 0$, erstellt mit NDSolve aus Mathematica[63] ist hier dargestellt. Da NDSolve keine Sprungfunktionen zulässt, haben wir am Rand $t = 0$ ersatzweise $E(x, t = 0) = e^{-\left(\frac{x}{1000a_2t_g}\right)^2}$ eingesetzt. **Rechts:** Die analytische Lösung für Gleichung 3.161 ist hier abgebildet. Die Randwerte sind $E(x, t = 0) = 0$ und $E(x = 0, t) = \Theta\left(\frac{t}{t_g}\right)e^{-(t/t_g)^2}$, letzteres wird in beiden Graphen verwendet. Die Lösung die durch die Methode der Charakteristiken erzeugt wurde, haben wir hier nicht abgebildet, da sie nicht unterscheidbar von der analytischen Lösung ist[64]. Die Gauß-Funktion wurde hier als Anfangswert gewählt, weil NDSolve keine Sprungfunktionen behandeln kann, die Methode der Charakteristiken und die analytische Lösung können mit solchen Funktionen aber umgehen.

Riemannschen Charakteristiken mit gewöhnlichen Differentialgleichungen beschreiben lassen. Für die HFA ist die charakteristische Form

$$\frac{dx}{dt} = v : \frac{dE}{dt} + a\phi = 0, \quad (3.165)$$

$$\frac{dx}{dt} = -v : a \frac{dE}{dt} + \frac{d\phi}{dt} + a\phi + (a^2 - b^2)E = 0, \quad (3.166)$$

entsprechend der Zustandsform nach Gleichung 3.156, wobei die geradlinigen Charakteristiken der TKG-Gleichung verwendet werden. Die numerische Lösung kann sowohl mit beliebigen Anfangs- und Randwerten bestimmt werden als auch eine Sprungbedingung auf der Kopfcharakteristik verarbeiten. Die verwendete Sprungbedingung auf der Kopfcharakteristik ist $aE = -\phi$. Diese trennt das feldfreie Gebiet von dem Teil der (x, t) -Ebene ab, in dem die Störung propagiert.

Nachdem wir festgestellt haben, dass die manuell implementierte Methode der Charakteristiken für die TKG-Gleichung dasselbe Ergebnis liefert wie die analytische Lösung (siehe Abbildung 3.9), können wir die Methode auch auf die volle Gleichung 3.140 übertragen. Erstaunlich ist, dass Mathematica auch die Möglichkeit bietet partielle Differentialgleichungen mit NDSolve mit einer sogenannten *Method of Lines* zu lösen. Wählt man bei dieser Methode als Linien die Charakteristiken, so sollte dieses numerische Verfahren der Methode der Charakteristiken entsprechen, trotz allem wird aber eine fehlerhafte

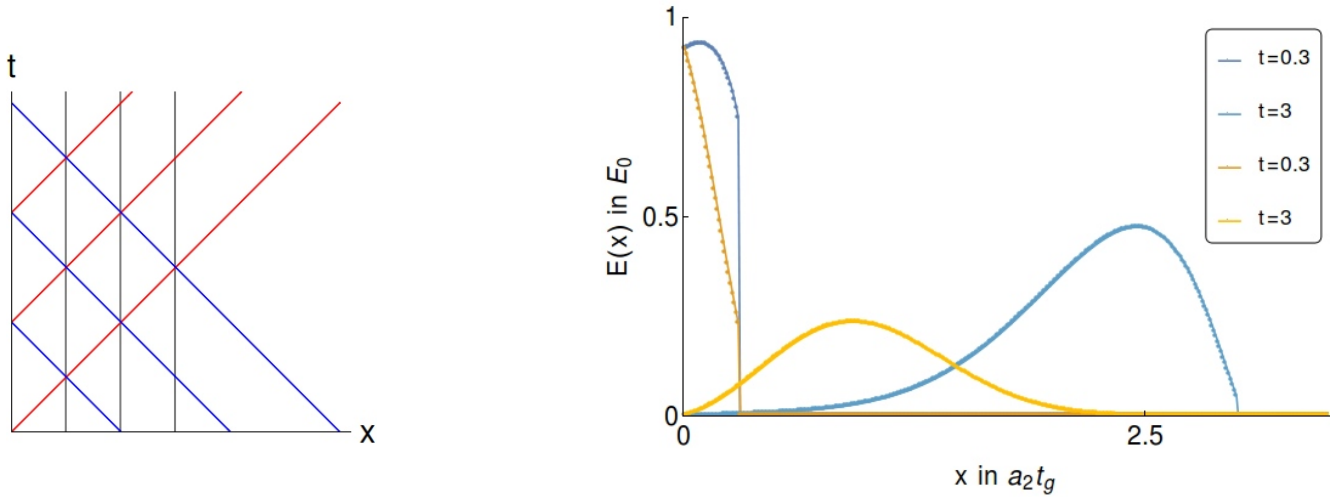


Abbildung 3.10.: Links: Jede gerade Linie repräsentiert eine Charakteristik. Die jeweiligen Gleichungen sind farblich getrennt: Gleichung 3.167 in Rot, Gl. 3.168 in Blau, und Gl. 3.169, 3.170 sind beide in Grau. Rechts: Numerische Lösungen für ausgewählte Zeitpunkte für Gl. 3.140 sind hier abgebildet. Für die Lösungen wurden die Gleichung 3.167 - 3.170 verwendet. Die Randbedingungen sind $E(x = 0, t) = e^{-(t/t_g)^2}$ sowie $E(x, t = 0) = 0$, die Koeffizienten sind $\epsilon_{r,1} = 0.1, \tau_1 = 0.1, \epsilon_{r,2} = 0.2, \tau_2 = 0.2$ (blau) und $\epsilon_1 = 10, \tau_1 = 1, \epsilon_{r,2} = 20, \tau_2 = 100$ (gelb)

Lösung erzeugt. Für die numerische Lösung haben wir die charakteristische Form von Gl. 3.164 mit Linkseigenwerten und der Zustandsmatrix von Gl. 3.164 verwendet und erhalten:

$$x = a_2 t + \text{const} : \frac{dE}{dt} + a_2 \frac{dB}{dt} + \frac{1}{1 + \epsilon_{r,3}} \left(\left(\frac{\epsilon_{r,1}}{\tau_1} + \frac{\epsilon_{r,2}}{\tau_2} \right) E - \frac{\pi_1}{\tau_1} - \frac{\pi_2}{\tau_2} \right) = 0 \quad (3.167)$$

$$x = -a_2 t + \text{const} : \frac{dE}{dt} - a_2 \frac{dB}{dt} + \frac{1}{1 + \epsilon_{r,3}} \left(\left(\frac{\epsilon_{r,1}}{\tau_1} + \frac{\epsilon_{r,2}}{\tau_2} \right) E - \frac{\pi_1}{\tau_1} - \frac{\pi_2}{\tau_2} \right) = 0 \quad (3.168)$$

$$x = \text{const} : \frac{d\pi_1}{dt} + \frac{\pi_1}{\tau_1} = \frac{\epsilon_{r,1}}{\tau_1} E \quad (3.169)$$

$$x = \text{const} : \frac{d\pi_2}{dt} + \frac{\pi_2}{\tau_2} = \frac{\epsilon_{r,2}}{\tau_2} E \quad (3.170)$$

Bei dieser Lösung wird jeder Punkt im physikalischen Raum von vier Charakteristiken geschnitten. Wobei es jeweils eine Charakteristik mit positiver Steigung, eine mit negativer und eine doppelte mit $x = \text{const}$ gibt, siehe Abb. 3.10. Wir benötigen noch Randbedingungen, um eine Lösung zu bestimmen. Für das Signalproblem setzen wir die Anfangswerte für $E, B, p_{1,2}$ auf der x -Achse ($t = 0$). Auf der t -Achse ($x = 0$) setzen wir die Werte für das elektrische Feld. Entsprechend Cauchy's Theorem müssen wir die Anfangs- und Randwerte entlang nicht-charakteristischer Kurven festlegen, die x -Achse erfüllt dies, die

t -Achse ist allerdings eine doppelte Charakteristik, daher könnten auf ihr allein nicht alle Anfangs- und Randbedingungen definiert sein.

$$E(x = 0, t) = e^{-(t/t_g)^2}, \quad (3.171)$$

$$E(x, t = 0) = 0 \Rightarrow p_3(x, t = 0) = 0, \quad (3.172)$$

$$B(x, t = 0) = 0, \quad (3.173)$$

$$p_1(x, t = 0) = 0, \quad (3.174)$$

$$p_2(x, t = 0) = 0. \quad (3.175)$$

Wir haben zwei Beispiele ausgewählt, siehe Abb. 3.11, um die numerischen Lösungen der Gl. 3.140 darzustellen. Die Konstanten τ_1 , τ_2 und ϵ_1 , ϵ_2 wurden so gewählt, dass verschiedene Arten von Lösungen erkennbar werden. Bei einer Lösung bleibt die Welle, die von einem kompakten Signal ausgeht, in der Nähe der Kopfcharakteristik und die Ausbreitungsgeschwindigkeit entspricht der Lichtgeschwindigkeit in dem Medium a_2 . Dieser Fall tritt ein, wenn die Relaxationszeiten $\tau_1 = 0.1$, $\tau_2 = 0.2$ und die dielektrischen Konstanten $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 0.2$ nah beieinander liegen. Ein alternatives Lösungsverhalten zeigt sich, wenn man einen langsamen Prozess und einen schnellen Prozess hat, d.h. $\tau_1 = 1$ und $\tau_2 = 100$ und der langsame Prozess einen stärkeren Beitrag zur Polarisation leistet $\epsilon_1 = 10$, $\epsilon_{r,2} = 20$. In diesem Fall entfernt sich ein Signal von der Kopfcharakteristik, wird also langsamer transportiert und Wellenpakete diffundieren stärker, während sie sich fortbewegen.

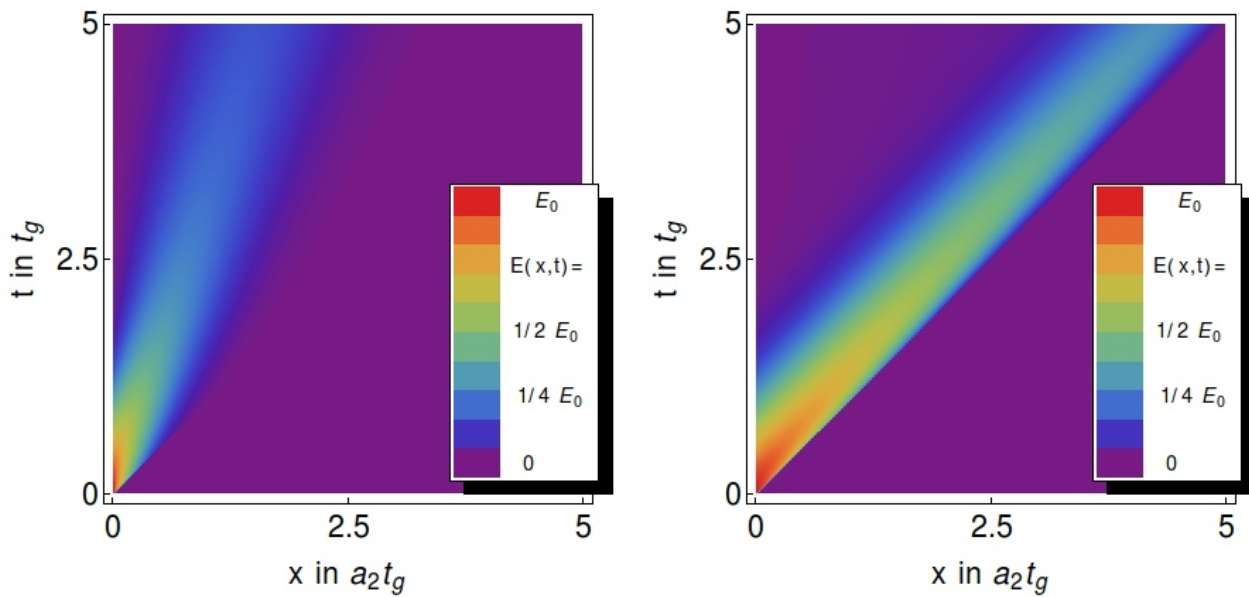


Abbildung 3.11.: Zwei Beispielle der Gl. 3.140 sind zu sehen. Die Lösungen wurden numerisch mit den Gl. 3.167 - 3.170 bestimmt. Die Randbedingungen sind $E(x = 0, t) = e^{-(t/t_g)^2}$ und $E(x, t = 0) = 0$. **Links:** $\epsilon_1 = 10$, $\tau_1 = 1$, $\epsilon_{r,2} = 20$, $\tau_2 = 100$ **Rechts:** $\epsilon_{r,1} = 0.1$, $\tau_1 = 0.1$, $\epsilon_{r,2} = 0.2$, $\tau_2 = 0.2$. In Abb. 3.10 rechts sind dieselben Ergebnisse abgebildet, allerdings keine Konturplots für die gesamte Ebene, sondern ausgewählte konstante Zeitpunkte in einem eindimensionalen Plot.

3.4.5 Analogie zwischen verschiedenen Theorien

Zwischen den oben vorgestellten Gleichungen und den partiellen Differentialgleichungen der Relaxations-Gasdynamik[35], siehe 3.2.2.1, gibt es eine beeindruckende Analogie. So ist die mathematische Struktur

der Gleichungen zu chemisch reagierenden Strömungen, relaxierender Vibrationsmoden und dielektrischen Relaxation identisch. Das prototypische Problem der Relaxations-Gasdynamik ist ein System mit einer einzelnen chemischen Reaktion oder einer einzigen Vibrationsmode. Wir erhalten die Gleichungen für die Systeme indem wir bei der Polarisierung nach Gl. 3.140 $\tau_2 = 0 = T_2$ einsetzen. Ohne diese Ersetzung beschreiben die Gleichungen ein System mit zwei chemischen Reaktionen in der Relaxations-Gasdynamik. Auch wenn die mathematische Analogie zu identischen Gesetzen führt, so gibt es einen nennenswerten Unterschied. In der Relaxations-Gasdynamik können die Geschwindigkeiten a_0, a_1, a_2 vollständig in Abhängigkeit der inneren Energie \bar{u} definiert werden[35]. Im Gegensatz dazu hängen diese Geschwindigkeiten in der dielektrischen Relaxation von den phänomenologischen Relaxationszeiten τ_k ab, die nicht nur von der Zustandsfunktion \bar{u} im Gleichgewicht festgelegt werden, sondern Nichtgleichgewichtsgrößen darstellen. Dieser Unterschied ist eine Folge davon, dass verschiedene Bilanzgleichungen zugrunde liegen. Für die dielektrische Relaxation sind dies die Maxwell Gleichungen und nicht die mechanische Impulsbilanz. Das Signalproblem des Kondensators, d.h. die dielektrische Spektroskopie, entspricht dem Kolbenproblem mit zwei ungekoppelten Vibrationsprozessen oder chemischen Reaktionen in einem Gas. Das Signal in der Dielektrik wird durch die angelegte Spannung am Kondensator erzeugt, dem entspricht beim Kolbenproblem eine Kraft auf den Kolben.

3.5 Gasdynamik in kompressiblen Dielektrika

Nur kurz wollen wir hier die Gasdynamik nochmal aufgreifen und zu ihr den Einfluss von relaxierenden Polarisierungen einfügen. Wir erhalten dann

$$\dot{\rho} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.176)$$

$$(\rho \vec{v})^\bullet + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v} + p \underline{I}) = (\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E} \quad (3.177)$$

$$(\rho u)^\bullet + \nabla \cdot (\rho u \vec{v} + \vec{q}) = -p \nabla \cdot \vec{v} + \vec{E} \cdot (\dot{\vec{P}} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}) \quad (3.178)$$

Hinzugekommen sind jetzt die ponderomotorischen Kräfte $(\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E}$ und die Polarisationsstromdichte $\vec{E} \cdot (\dot{\vec{P}} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P})$ gegenüber der Gasdynamik. Mit den bereits vorgestellten Annahmen (siehe 3.4 Annahme 3) außer der konstanten Dichte und verschwindenden baryzentrischen Geschwindigkeit \vec{v} und Galilei-Invarianz

$$\nabla \times \vec{E} = \vec{0} \quad (3.179)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.180)$$

erhalten wir ein geschlossenes Feldgleichungssystem

$$\tau(\dot{\vec{P}} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}) + \vec{P} = \chi \vec{E} \quad (3.181)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.182)$$

$$u = \hat{u}(s, \rho, \vec{P}^2) \quad (3.183)$$

Wir behandeln dieses System hier nicht, da in einem Kondensator keine baryzentrische Geschwindigkeit \vec{v} relevant ist und wir davon ausgehen, dass die Wände des Kondensators starr genug sind, um keine wesentliche Wechselwirkung mit akustischen Wellen aufzuweisen. Trotzdem wollten wir die Feldgleichungen kurz vorstellen, um einen Vergleich mit unseren Beispielmotellen herzustellen und zu zeigen, dass die dielektrische Relaxation mit den Beispielmotellen kombiniert werden kann.

3.6 Fazit

Wir haben in diesem Kapitel gesehen, wie ein einfaches System, d.h. die Gasdynamik, modelliert wird. Dieses System haben wir dann so erweitert, dass es auch einen Nichtgleichgewichtsprozess beschreiben kann und dadurch die Relaxations-Gasdynamik erhalten. Dieses Modell ist bereits aus der Literatur bekannt und wir möchten uns auch aus der Motivation dieser Arbeit heraus mit anderen Systemen beschäftigen. Dementsprechend haben wir dann dielektrische Polarisierung behandelt, um zu einem besseren Verständnis des Debye-Prozesses in einwertigen Alkoholen zu gelangen. Dazu haben wir dielektrische Relaxationsprozesse mit der CIT-Theorie modelliert und Annahmen verwendet, die bei den Messungen in der dielektrischen Spektroskopie vorliegen. Wir konnten dann mit unserem Modell Kurven erzeugen, die dem Experiment entsprechen, siehe Abb. 3.5. Mit diesem Modell ist es möglich viele Polarisationsprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten zu konstruieren und die Dispersionskurve darzustellen. Es werden aber einige typische Eigenschaften, die in den Experimenten [50, 1] zu sehen sind, nicht abgebildet. So fallen unsere Kurven für Frequenzen $\omega > 1/\tau$ einfach exponentiell ab, in Experimenten sieht man häufig Verhalten, das nur mit einer *Kohlrausch-Williams-Watts*-Kurve (KWW) hinreichend beschrieben werden kann. Dass in unserem Modell nur einfach exponentielle Kurven zu sehen sind, liegt daran, dass wir den Polarisationsprozess mit einer DGL 1. Ordnung modelliert haben. Um zu einem anderen Verhalten zu gelangen, wäre es möglich den Polarisationsprozess mit einer Antwortfunktion zu modellieren, die nicht zu einer DGL 1. Ordnung führt, sondern zu einer fraktionalen Differentialgleichung. Wir haben dies aus zwei Gründen nicht getan. Zum einen ist der gestreckt exponentielle Verlauf eine Eigenschaft die man unabhängig vom Auftreten des sogenannten Debye-Prozesses in sehr vielen Flüssigkeiten beobachten kann und gerade beim Debye-Prozess liegt kein gestreckt exponentieller Verlauf vor. Zum anderen gibt es keine physikalische Grundlage aus der ein fraktionaler Polarisationsprozess herleitbar wäre. Solange die Antwortfunktion $\chi(t')$ zwischen \vec{E} und \vec{P}

$$\vec{P}(t') = \int_{-\infty}^{t'} \chi(t-t') \vec{E}(t) dt, \quad (3.184)$$

nicht von \vec{E} abhängt, ist sie prinzipiell noch im Sinne der CIT zu definieren. Wenn wir hier eine exponentielle Funktion verwenden gelangen wir zu unserer Form, eine gestreckt exponentielle Form

$$\chi(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (3.185)$$

führt dann auf die in Experimenten beobachteten Verläufe. Im Gegensatz dazu, sind die Zusammenhänge, die wir hier präsentiert haben, aus grundlegenden Gesetzen herleitbar, das wäre in dem Fall nicht mehr gegeben. Es gibt außerdem noch eine andere Möglichkeit, einen gestreckt exponentiellen Verlauf zu erklären. Dazu nimmt man an, dass der gestreckte Abfall eine Folge von einer Überlagerung sehr vieler Relaxationszeiten ist. Diese lassen sich begründen, indem man entweder davon ausgeht, dass aufgrund lokaler Fluktuationen die Umgebung eines Moleküls nie exakt gleich ist und da man ein Ensemble von sehr vielen Molekülen auswertet, befinden sich die Moleküle in verschiedenen Umgebungen, die ein Spektrum von Relaxationszeiten zur Folge haben. Dieser Fall wäre durch unser Modell durch eine Annahme von sehr vielen Relaxationsprozessen mit variierenden Relaxationszeiten τ_k darstellbar. Eine andere Erklärung kann sein, dass auf ein Molekül in dem Zeitraum, in dem ein Relaxationsprozess abläuft, eine sich verändernde Umgebung einwirkt, was dann zu einem nichtlinearen Relaxationsprozess führt, der sich nicht mehr mit einer einfachen Antwortfunktion und konstanten Koeffizienten herleiten lässt. Da das hier verfolgte Ziel ein besseres Verständnis des Debye-Prozesses in einwertigen Alkoholen ist, haben wir diese Ansätze nicht weiter verfolgt. Mit den Ausführungen aus diesem Kapitel haben wir einen Weg gefunden, das Verhalten solcher Systeme zu *beschreiben*, wir können es aber nicht erklären. Denn wir können zwar die entsprechenden Relaxationsprozesse ansetzen, sind am Ende allerdings dar-

auf angewiesen, die Relaxationszeiten aus Messungen oder Simulationen einzusetzen, um die Kurven zu erzeugen, die man auch in der Messung sieht. Um eine Erklärung für den Debye-Prozess zu finden, ist es notwendig diesen aus dem Zusammenspiel von anderen Prozessen zu erzeugen. Unser Modell ist agnostisch, was die angesetzten Polarisationsprozesse betrifft. Das heißt, es kann ein Dipol an einem Molekül sein, der sich dreht, es kann ein Molekül selbst sein, das als Ganzes rotiert, es kann ein Ion in einem Kristallgitter sein, das seine Position bezüglich anderer Ladungsträger verändert oder ein Dipol der gestreckt und gestaucht wird. Die ersten beiden Beispiele beschreiben Orientierungspolarisation, die letzten beiden Verschiebungspolarisation. Dass wir ein Medium mit Debye-Prozess nur beschreiben und nicht erklären können ist keine Überraschung, da wir hier ein kontinuumsmechanisches Modell aufgebaut haben, das wie bereits geschildert agnostisch gegenüber dem zugrundeliegenden Mikroprozess ist. Man könnte jetzt verleitet sein, zu denken, dass diese Vorgehensweise nicht nützlich war, um ein besseres Verständnis zu erlangen und nur nützlich ist, um z.B. Simulationen auf einer größeren Längen- oder Zeitskala durchzuführen oder Materialgleichungen für solche Stoffe herzuleiten. Es ist aber so, dass wir hier eine Modellierung aus thermodynamischen Grundlagen aufgebaut haben und diese Grundlagen ermöglichen wesentlich mehr als nur Polarisationsprozesse zu beschreiben. Man kann an dieser Stelle auch auf die Frage eingehen, warum man Funktionen wie den exponentiellen Abfall oder die KWW-Funktion in so vielen unterschiedlichen physikalischen Kontexten verwenden kann, wenn man die Ergebnisse der Experimente anfittet. Es spielt keine Rolle, ob man mechanische Scherrelaxation[65], dielektrische Spektroskopie[66], Diffusion z.B. über NMR[67, 68] oder dynamische Lichtstreuung[69] betrachtet. Obwohl die physikalischen Wechselwirkungen komplett verschieden sind, ist die Auswertung sehr ähnlich. Es spielt sogar keine Rolle, ob man Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtsgrößen betrachtet. In sehr vielen Fällen betrachtet man Korrelationsfunktionen, die exponentiell abfallen. Fürs Erste genügt der exponentielle Abfall und die Abweichungen davon deuten häufig auf untersuchenswerte Phänomene hin. Der entscheidende Punkt ist, dass die CIT die gemeinsame Grundlage bildet. Alle hier erwähnten Relaxationsvorgänge sind im Sinne der CIT, da sie das Gleichgewicht nur schwach, das heißt ohne Entstehung von dissipativen Strukturen, auslenken und daher in erster Näherung von einer einfach exponentiellen Relaxation beschrieben werden können. Nun könnte man einwenden, dass die Klassische Irreversible Thermodynamik (CIT) eine Theorie für das Nichtgleichgewicht ist und die Frage stellen, warum denn auch Gleichgewichtsgrößen diese Theorie als Grundlage haben sollen. Das liegt daran, dass sehr oft das Fluktuations-Dissipations-Theorem[70] (FDT) eine Grundlage bietet, um im Experiment durch schwache Auslenkung des Gleichgewichts ins Nichtgleichgewicht Größen auszuwerten, die im Gleichgewicht definiert sind. Das FDT ist aber nur dann anwendbar, wenn die CIT gilt. Insbesondere sind die schwache Auslenkung vom Gleichgewicht als auch die Unabhängigkeit von räumlichen und zeitlichen Ableitungen in der Zustandsfunktion Forderungen, die erfüllt sein müssen. Genau das sind die Annahmen, die namensgebend und notwendig für die CIT sind. Zum Beispiel ist es möglich, die Konzentration von H_3O^+ -Ionen im Wasser zu bestimmen, indem man einen Strom fließen lässt und die Leitfähigkeit bestimmt. Solange der Strom klein genug ist, erlaubt das FDT durch die Auswertung der linearen Antwortfunktion auch etwas über die Gleichgewichtseigenschaften eines Systems zu lernen. Größen wie z.B. die Relaxationszeit sind ohnehin Nichtgleichgewichtsgrößen und lassen sich direkt über die lineare Antwortfunktion auswerten. Da das FDT aber in beide Richtungen gilt, kann man auch über die Fluktuationen im Gleichgewicht bzw. in der Nähe des Gleichgewichts, diese Nichtgleichgewichtsgrößen wie die Relaxationszeit auswerten. Da alle Prozesse, die man in der CIT modelliert auch für das FDT gültig sind, können damit auch Gleichgewichtseigenschaften bestimmt werden. Wenn wir also wieder zurückkehren zu den theoretischen Beschreibungen, die mit der CIT möglich sind, so kann man auch feststellen, dass es kein Wunder ist, dass die beschriebene Analogie zwischen Relaxations-Gasdynamik, dielektrischer Relaxation und chemischen Reaktionen herrscht. Wie auch in den Experimenten gelten dort die Aussagen der CIT und deshalb erhält man dieselben mathematischen Strukturen. Um zur Frage zurückzukehren, was uns nun die CIT für das Verständnis des Debye-Prozesses nützt, soll hier betont werden, dass wir nun das Rüstzeug besitzen, um die Modellierung eines solchen Materials systematisch zu erweitern, um dann zu sehen, ob sich ein Prozess offenbart, der Polarisationen lange aufrecht erhält,

ohne dass wir einen explizit langsam relaxierenden Polarisationsprozess vorgeben. Wir werden im Kapitel 4 noch genauer erläutern, warum das wünschenswert ist.

Darüber hinaus haben wir nicht nur ein Modell aufgestellt, um das Verhalten im Kondensator bzw. der dielektrischen Spektroskopie zu beschreiben, sondern auch die räumliche Ausbreitung von Wellen in dipolaren Medien betrachtet. In der dielektrischen Spektroskopie ist der Versuchsaufbau so gewählt, dass räumliche Einflüsse vernachlässigbar sind, daher genügen Differentialgleichungen, die nur zeitabhängig sind. Dies ist insbesondere eine Konsequenz des niedrigen Plattenabstands und großem Plattendurchmesser bei hinreichend großen Wellenlängen. Dadurch haben Randeffekte des elektrischen Feldes nur geringe Auswirkungen und Wellenlängen größer als der Plattenabstand werden ohnehin unterdrückt. Dabei wurde eine Systematik entwickelt, mit der man die Relaxation und Wellenausbreitung von n -Polarisationsprozessen beschreiben kann. Wir haben die Ergebnisse aus diesem Kapitel veröffentlicht[55].

4 Der Debye-Prozess in einwertigen Alkoholen

Wir haben in der Einleitung bereits einiges zu diesem Phänomen gesagt, wollen hier aber nochmal etwas ausführlicher werden. Die Ergebnisse aus den Experimenten sind in der Literatur[1] bereits sehr gut zusammengefasst, wir wollen die wesentlichen Punkte nochmal betonen. Sofern nicht anders zitiert sind die Experimente in der genannten Literatur beschrieben. Wir verwenden hier den Begriff Debye-Prozess für den langsamsten Prozess, der in der Dielektrischen Spektroskopie zu sehen ist, wobei langsam auf die Relaxation bezogen ist, die die höchste Relaxationszeit hat. Mit α -Prozess meinen wir den zweitlangsamsten Prozess, der einen gestreckt exponentiellen Abfall aufweist und auch als Strukturrelaxation bezeichnet wird. Man muss mit dem Begriff Strukturrelaxation vorsichtig sein, da nicht klar ist, ob nicht auch der Debye-Prozess die Relaxation einer Superstruktur beschreibt, wir verwenden daher den Begriff α -Prozess. Superstrukturen sind aus mehreren Molekülen zusammengesetzte Strukturen wie beispielsweise Mizellen oder Cluster, die die Nahordnung in Flüssigkeiten deutlich erweitern, so dass man nicht nur feste Abstände zwischen direkt benachbarten Molekülen hat, sondern auch wiederkehrende Strukturen, die nach festen Mustern aufgebaut sind, aber nicht wie in ein Kristall beliebige weitreichende Fernordnung besitzen. Schauen wir uns zuerst an, welche Experimente den Debye-Prozess besonders gut darstellen. Eigentlich ist das nur die dielektrische Spektroskopie. Dort besitzt er einen größeren Beitrag zur Suszeptibilität als der α -Prozess und wurde deshalb auch zuerst für diesen gehalten. Schwach zu sehen ist er in mechanischen Relaxationsexperimenten, dort ist der Debye-Prozess schwächer ausgeprägt als der α -Prozess und erinnert an Spektren von Polymeren. In der dynamischen Lichtstreuung ist der Debye-Prozess auch zu sehen[8]. In Experimenten wie der Kernspinresonanz (NMR) oder der Differenzkalorimetrie (DSC) lässt er sich gar nicht beobachten. Eine ausführliche Diskussion dieser Experimente ist in der Literatur bereits geschehen, wir wollen hier nur die Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Experimente beleuchten. In den Experimenten, die den Debye-Prozess zeigen, wird nicht ein einzelnes Molekül ausgewertet, sondern immer ein ganzes Ensemble und damit auch Prozesse, die viele Moleküle zusammen betreffen. Die NMR schaut sich im Gegensatz dazu nur einzelne Atome von Molekülen an, d.h. man kann die Orientierungsautokorrelation einer Hydroxylgruppe bestimmen. Dies ist besonders interessant, da man dadurch auch Einsicht gewinnt, wie lange eine Wasserstoffbrückenbindung bestehen bleibt.

Aufgrund dieser Zusammenhänge ist es naheliegend zu vermuten, dass der Debye-Prozess eine molekulare Superstruktur ist, also aus dem Zusammenspiel vieler Moleküle entsteht. Es erscheint aber widersprüchlich, dass man dann keine Hinweise auf den Debye-Prozess findet, wenn man Differenzkalorimetrie durchführt. Es wäre naheliegend, dass beim Aufheizen und Abkühlen eine Signatur dieser Superstrukturen zu sehen sein sollte, wenn sich diese auflösen oder eben neu bilden. Bemerkenswert ist, dass sich der Debye-Prozess auch zeigt, wenn kein elektrisches Feld angelegt wird, wenn man also nur die Fluktuation der Polarisierung, auch dielektrisches Rauschen[71] genannt, anschaut.

Üblicherweise wird vom Debye-Prozess in einwertigen (*monohydroxy*) Alkoholen gesprochen, d.h. Alkohole mit einer Hydroxylgruppe. Weder ist es so, dass jeder Alkohol, der eine OH-Gruppe hat, diesen Prozess ausweist, noch sind das die einzigen Stoffe, die einen Prozess mit diesen Eigenschaften besitzen. So verschwindet der Debye-Prozess unter bestimmten Umständen auch bei einwertigen Alkoholen, insbesondere dann, wenn die Hydroxylgruppe vom Alkylrest sterisch abgeschirmt wird oder wenn die Anzahl der OH-Gruppen pro Volumen aufgrund eines sehr langen Alkylrestes sehr gering wird. Es gibt aber auch Diole (Moleküle mit zwei Hydroxylgruppen), die einen Debye-Prozess haben, dazu müssen die OH-Gruppen unabhängig voneinander beweglich sein und nicht allzu dicht benachbart innerhalb eines Moleküls sein[72]. Diese Beispiele sind in der obengenannten Literatur aufgezählt, darüberhinaus gibt es auch Stoffe, die gar keine Alkohole sind, aber trotzdem einen Debye-Prozess besitzen. Besonders

nennenswert sind halogenierte Alkane, z.B. 1-Brombutan, dessen Debye-Prozess zwar im Vergleich zu Alkoholen schwächere dielektrische Suszeptibilität aufweist[73], aber durch Mischung mit Alkoholen einen interessanten Effekt zeigt. So ist es möglich ein 1-Butanol und 1-Brombutan zu mischen und die Mischung zeigt eine größere Differenz zwischen den Relaxationszeiten von α - und Debye-Prozess[74, 75] als die beiden Reinstoffe aufweisen. Es gibt noch andere Stoffe, die einen Debye-Prozess aufweisen, z.B. Ibuprofen, dort ist die Erklärung aber naheliegend, da die Relaxationszeit der Carboxylgruppe mit der des Debye-Prozesses übereinstimmt. Trotzdem kann man sich fragen, warum ein weiterer Prozess auftritt, der insbesondere langsamer als die Strukturrelaxation ist. Es gibt außerdem noch weitere Stoffe wie die Formamide, die einen Debye-Prozess aufweisen.

4.1 Transient-Chain Modell

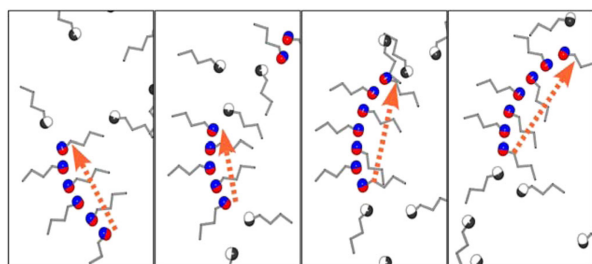


Abbildung 4.1.: Das Prinzip der transienten Ketten wird hier schematisch dargestellt. Die Ladungen der Hydroxylgruppen in einer Kette sind blau und rot eingefärbt, der Ende-zu-Ende-Vektor ist orange dargestellt. Die vier Bilder zeigen die zeitliche Entwicklung einer Kette durch angliedern und ablösen von Alkoholmolekülen. Bildquelle[66]

Man kann an dieser Stelle fragen, was die große Gemeinsamkeit dieser Stoffe ist und die Fähigkeit Wasserstoffbrücken zu bilden, drängt sich dabei auf. Ein aktueller Erklärungsansatz ist das *Transient-Chain Modell*[66], bei dem sich Moleküle zu Ketten zusammenfinden, die durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff einer Hydroxylgruppe eines Moleküls und dem Wasserstoff einer Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls, zusammengehalten werden. Darüber hinaus handelt es sich nicht um starre Ketten, sondern um eine ständige Reorganisation von Ketten, die vor allem deshalb plausibel ist, weil die Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken nicht besonders stark ist und beispielsweise für terminale Bindungen höchstens 0,1 eV beträgt[76]. Daher kommt der *transiente* Charakter dieser Ketten, die als größtenteils geradlinige, wenig verzweigt und nur selten ringförmig angenommen werden, vor allem um den hohen Beitrag zum dielektrischen

Verlust ϵ'' zu erklären. Nur wenn große Dipole oder viele Dipole an einem Relaxationsprozess teilnehmen, kann der Beitrag zum dielektrischen Verlust groß werden. Das Transient-Chain Modell ist daher gut in der Lage eine qualitative Erklärung zu liefern, wieso der Debye-Prozess so einen großen Peak besitzt, aber in vielen Experimenten nicht zugänglich ist. Experimente, die nicht sensitiv auf elektrische Dipolmomente sind, nehmen diese transienten Ketten nur indirekt wahr. So kann bei einem mechanischen Scherexperiment der Teil des Moleküls den Scherkräften nachgeben, der kein el. Dipolmoment trägt, das heißt der Kohlenstoffrest. Dies geht natürlich nur bis zu einem gewissen Grad, bis die Ketten schlussendlich aufreißen müssen, um weitere Scherung zu ermöglichen. Dies macht es plausibel, warum der Debye-Prozess in der Dielektrischen Spektroskopie einen großen Peak besitzt, denn dort ist die Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit den Dipolen unvermeidbar. Bei mechanischen Scherexperimenten zeigt sich der Debye-Prozess nur als schwacher Beitrag zum Relaxationsspektrum, da dort die Teile des Moleküls, die elektrische Dipole sind, nur zu einem kleinen Teil zur mechanischen Suszeptibilität beitragen. Der Begriff mechanische Suszeptibilität ist unüblich und wird hier verwendet, um die Analogie zu verdeutlichen, üblicherweise würde man Zähigkeit sagen. Wenn wir uns die Differenzkalorimetrie anschauen, so drängt sich die Frage auf, warum man dort keine Signatur sieht, wenn die Struktur der transienten Ketten zum Beispiel durch Erhitzen *aufgeschmolzen* wird. Entscheidend ist dabei aber nicht, ob die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen lineare Ketten ausbilden, sondern wie viele Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül vorliegen, die zur Wärmekapazität beitragen

können. Wenn sich die Anzahl der Bindungen im Mittel nicht verändert, sondern nur deren räumliche Orientierung, kann die DSC keine Veränderung der Wärmekapazität wahrnehmen. Das Transient-Chain Modell kann demnach mehr Eigenschaften des Debye-Prozesses erklären, als bisherige Erklärungsansätze, es gibt aber auch Widersprüche. Ein Widerspruch betrifft den einfach exponentiellen Abfall des Debye-Peaks, der dem gestreckt exponentiellen Abfall (KWW) des α -Prozess gegenübersteht. Ein gestreckt exponentieller Abfall bedeutet, dass das Bild einer einzigen Relaxationszeit, die die Dauer des Relaxationsprozesses ausreichend beschreibt, nicht zutreffend ist. So kann eine Streckung des Abfalls entweder bedeuten, dass verschiedene Moleküle verschiedene Relaxationszeiten aufweisen oder dass während einem Relaxationsvorgang eines Moleküls eine einzige Zeit τ nicht ausreicht. Ersteres kann man sich gut erklären, indem man ein heterogenes Ensemble annimmt, im Bild der transienten Ketten bedeutet das, dass ein Molekül beispielsweise in einer langen Kette ist, ein anderes in einer kurzen und ein drittes in gar keiner Kette. In dem Fall ist zu erwarten, dass die drei Beispielmoleküle verschiedene Relaxationszeiten aufweisen. Letzteres kann man veranschaulichen, wenn man annimmt, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen schneller lösen und wieder ausbilden, als der Relaxationsvorgang andauert. Dann kann es gut sein, dass ein Molekül zwischen keiner, einer und zwei Bindungen zu benachbarten Molekülen fluktuiert. Was den α -Prozess angeht, so findet man für die meisten Flüssigkeiten einen gestreckt exponentiellen Abfall, allerdings für Moleküle, die sich gut als harte Kugeln nähern lassen und die als Reinstoff vorliegen, sieht man eher einen einfach exponentiellen Abfall. Ein Widerspruch ergibt sich nun, wenn man annimmt, dass es transiente Ketten unterschiedlicher Länge und Krümmung, bis hin zur Ringbildung geben kann. Es ist in diesem Bild sehr unwahrscheinlich, dass alle Gebilde dieselbe Relaxationszeit aufweisen und eine Streckung des Abfalls wäre zu erwarten, dieser wird aber nicht beobachtet. Die NMR Ergebnisse zeichnen ein Bild, bei dem die Hydroxylgruppen zwar langsamer als der α -Prozess relaxieren, aber noch weit vom Debye-Prozess entfernt sind. Prinzipiell macht das zwar Sinn, da man dort eine Mittelung zwischen Hydroxylgruppen, die sich in transienten Ketten befinden und solchen, die sich nicht in Ketten befinden, durchführt. Bei dieser Mittelung sollte tatsächlich eine Relaxationszeit in der Mitte herauskommen, allerdings muss man bedenken, dass der Debye-Prozess eine so große Intensität besitzt, dass man einen Großteil der Hydroxylgruppen in transienten Ketten vorfinden müsste, die Relaxationszeit ist aber näher an der Relaxationszeit des α -Prozesses.

4.2 La-Ola Wellen

Wir haben Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um die Hypothese des Transient-Chain Modells zu überprüfen[7] und haben dabei festgestellt, dass die Ketten, die in der Simulation zu finden sind, nicht langlebiger als die Orientierung eines Moleküls sind. Trotz allem haben wir einen Debye-Prozess gesehen und gehen deshalb davon aus, dass die Simulation hinreichend akkurat ist, um etwas über die Dynamik der einwertigen Alkohole zu lernen. In der angegebenen Literatur wird sowohl die Autokorrelation des mikroskopischen als auch des makroskopischen Dipolmoments ausgewertet. Bei der Auswertung des mikroskopischen Dipolmoments wird eine ähnliche Korrelation ausgewertet wie in der NMR und die Autokorrelation des makroskopischen Dipolmoments entspricht der dielektrischen Spektroskopie. Man findet vergleichbare Ergebnisse wie in den Experimenten. D.h. im makroskopischen Dipolmoment findet sich der Debye-Prozess und im mikroskopischen nicht. Außerdem wurden die transienten Ketten verfolgt und ausgewertet, es findet sich eine sehr kurze Lebensdauer der Ketten sowie das Dipolmoment der Ketten fällt schnell ab und kann daher nicht allein Erklärung für den Debye-Prozess sein. Interessant ist eine Auswertung der Simulation, bei der die Autokorrelation des Dipolmoments in verschiedenen großen Kugeln ausgewertet wird. Diese Kugeln sind immer mit einem Molekül mitbewegt und für den Limes der Kugelgröße gegen eine Molekülgröße ergibt sich dieselbe Auswertung wie für das mikroskopische Dipolmoment, für den Limes gegen die Boxgröße der Simulation das makroskopische Dipolmoment. Diese Auswertungsmethode kann also kontinuierlich von der einen Auswertung in die andere übergehen. Man würde nun erwarten, dass es eine Kugelgröße gibt, bei der die makroskopische Relaxationszeit angenommen wird. Diese Kugelgröße entspricht dann dem Volumen, in dem der Debye-Prozess abläuft. Es

stellt sich aber heraus, dass diese Kugelgröße von der Größe der Simulationsbox abhängt. Obwohl die beiden Limites identisch sind, ergibt sich ein anderer Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen Verhalten, je nachdem wie groß die Umgebung ist. Man muss dabei unbedingt beachten, dass periodische Randbedingungen vorliegen, siehe 2.3.1.3. Wenn wir also annehmen, dass es über die transienten Ketten hinausgehend noch einen Prozess gibt, bei dem Polarisation als Welle transportiert wird, dann kann eine solche Welle durch die Box wandern und auf der anderen Seite wieder hereinkommen. Wenn wir also annehmen, dass es Polarisationswellen gibt, die in der Box herumwandern und schneller als die Massendiffusion der Teilchen sind, dann können wir erklären, warum die Boxgröße relevant für die Größe der Korrelationskugel ist. Wir haben dementsprechend einen La-Ola Wellen-Prozess[7] vorgeschlagen, der das Verhalten der Moleküle erklären soll.

Man kann nun die berechtigte Frage stellen, warum solche Wellen gerade in solchen Medien entstehen sollen und warum sie nicht in allen Stoffen mit Dipolen zu sehen sind. Die Stoffe, die den Debye-Prozess ausweisen, haben aber nicht nur elektrische Dipole als Gemeinsamkeit, sondern auch Wasserstoffbrückenbindungen. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass die Wasserstoffbrücken sich nur ausbilden können, wenn die beteiligten Sauerstoffe mit dem Wasserstoff einen 180° Winkel einschließen, bzw. nur leicht davon abweichen. Da die Dipole auch aus diesen Sauerstoffen bestehen, bedeutet dies, dass auch die Dipole nur leicht von einer parallelen Anordnung abweichen können.

Wir möchten also die Modellierung aus dem vorherigen Kapitel erweitern, indem wir zulassen, dass Moleküle sich aneinander binden, das heißt chemische Reaktionen eingehen. Die zentrale Frage ist dann, ob sich ein langsamer Relaxationsprozess bezüglich der makroskopischen Polarisation ausbildet, ohne dass eine solche Relaxationszeit für einen einzelnen Polarisationsprozess vorgegeben wird. Es würde sich dann ein Prozess aus dem Zusammenspiel von chemischen Reaktionen und Polarisation herausbilden, der nicht durch eine einzelne Relaxationszeit beschrieben wird. Diese einzelnen Relaxationszeiten sind damit verknüpft, wie viel Zeit ein Molekül benötigt, um eine Rotation auszuführen, oder wie lange die Relaxation ins chemische Gleichgewicht dauert. Wir wollen also im Folgenden zu der bereits vorhandenen Beschreibung der Polarisation in Nichtgleichgewichtssystemen noch die chemischen Reaktionen hinzufügen. Später werden wir auch noch die Massendiffusion kurz vorstellen.

4.3 Reaktions-Polarisations-Systeme

Wir haben in 3.3 bereits einen ersten Einblick gegeben, wie sich chemische Reaktionen im Sinne der CIT formulieren lassen. Betrachten wir zuerst die kanonische Zustandsfunktion mit N Spezies

$$u = \bar{u}(s, n_1, \dots, n_k, \dots, n_N, \vec{p}_1^2, \dots, \vec{p}_k^2, \dots, \vec{p}_N^2) \quad (4.1)$$

und schlagen noch eine verkürzte äquivalente Schreibweise vor

$$u = \bar{u}(s, n_k, \vec{p}_k^2). \quad (4.2)$$

Wir haben bereits in 3.4 eine ähnliche Zustandsfunktion eingeführt. Es kommen allerdings noch die Konzentrationen der verschiedenen Spezies n_k hinzu. Wir könnten auch noch alle Kreuzterme verschiedener Polarisierungen, wie z.B. $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$, einführen, genauso wie Terme höherer Ordnung, z.B. \vec{p}_1^4 , möglich wären. Da wir von isotropen Fluiden ausgehen, sind wir hier auf algebraische Invarianten beschränkt, das heißt wir können nicht \vec{p}_k in die Zustandsfunktion schreiben. Aufgrund der Stabilität des Gleichgewichts ziehen wir auch \vec{p}_1^2 gegenüber $|\vec{p}_1|$ vor, da die Länge des Polarisationsvektors einen Sprung in seiner Ableitung besitzt. Man sieht hier bereits, dass die möglichen Einträge selbst bei Vernachlässigung hoher Ordnungen rasant ansteigt, wenn man viele verschiedene Stoffe und physikalische Observablen für die Zustandsfunktion verwendet.

4.3.1 Chemische Reaktionen

Durch die Einführung der Stoffkonzentrationen, können wir ohne Weiteres das chemische Potential einführen

$$\mu_k := \frac{\partial \bar{u}}{\partial n_k} \Big|_{s, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_N} = \bar{u}_{n_k} \Big|_{s, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_N}. \quad (4.3)$$

Die anderen Zustandsvariablen erhalten wir unverändert durch Ableiten der natürlichen Variablen

$$T(s, n_1, \dots, n_N, \vec{p}_1^2, \dots, \vec{p}_N^2) := \bar{u}_s \Big|_{n_1, \dots, n_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N}, \quad (4.4)$$

$$\vec{E}_{eq}(s) := \bar{u}_{\vec{p}_k} \Big|_{s, n_1, \dots, n_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{k-1}, \vec{p}_{k+1}, \dots, \vec{p}_N}, \quad (4.5)$$

$$\bar{u}_{\vec{p}_k \vec{p}_k} \Big|_{s, n_1, \dots, n_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{k-1}, \vec{p}_{k+1}, \dots, \vec{p}_N} := \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,k}}, \epsilon_{r,k} > 0. \quad (4.6)$$

Wir wollen noch folgende äquivalente Kurzschreibweise verwenden

$$\mu_k := \frac{\partial \bar{u}}{\partial n_k} \Big|_{s, \vec{p}_k, n_{j \neq k}} = \bar{u}_{n_k} \Big|_{s, \vec{p}_k, n_{j \neq k}} \quad (4.7)$$

$$T(s, n_k, \vec{p}_k^2) := \bar{u}_s \Big|_{n_k, \vec{p}_k}, \quad (4.8)$$

$$\vec{E}_{eq}(s) := \bar{u}_{\vec{p}_k} \Big|_{s, n_k, \vec{p}_{j \neq k}}, \quad (4.9)$$

$$\bar{u}_{\vec{p}_k \vec{p}_k} \Big|_{s, n_k, \vec{p}_{j \neq k}} := \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{r,k}}, \epsilon_{r,k} > 0, \quad (4.10)$$

wobei k immer über alle N und $j \neq k$ über alle N außer k laufen.

Die chemischen Reaktionen lassen sich nun wie bereits vorgestellt im Sinne der CIT formulieren, es gibt aber viel mehr Möglichkeiten dies durchzuführen. Das liegt daran, dass es ohne besondere Einschränkungen, sehr viele Möglichkeiten \mathcal{R} gibt, N verschiedene Stoffe reagieren zu lassen

$$\mathcal{R}(N) = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{j=k}^{N-k} \prod_{l=0}^{j+k-1} \frac{N-l}{2}. \quad (4.11)$$

Für $n = 2, 3, 4, 5$ nimmt \mathcal{R} die Werte 1, 6, 42, 280 an. Das heißt die Anzahl der möglichen Reaktionen zwischen N Stoffen steigt schneller als $N!$. Katalysatoren, die auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung vorkommen können, wurden hier nicht beachtet. Hinzu kommen noch die stöchiometrischen Koeffizienten, die die Verhältnisse der Reaktionspartner in einer Reaktionsgleichung angeben, sowie die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion, die die Gleichgewichtslage und Reaktionsgeschwindigkeit angeben. Man sieht hier, dass die Anzahl der benötigten Koeffizienten schnell sehr große Zahlen annimmt. In der Realität wird man aber immer eine große Anzahl an Reaktionen ausschließen können. In unserem konkreten Fall wollen wir einwertige Alkohole betrachten, die untereinander Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und dadurch zu Ketten verknüpfen. Die einfachste Reaktion sieht dann folgendermaßen aus:



A_1 beschreibt ein Alkoholmolekül und A_2 ein Verbund aus zwei Alkoholmolekülen zwischen denen eine Wasserstoffbrückenbindung besteht. $k_{1,2}$ und $k_{2,1}$ sind die bereits erwähnten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Wir hätten auch $2A_1$ anstatt $A_1 + A_1$ schreiben können, dann wäre die 2 ein stöchiometrischer Koeffizient. Wir nennen diese Reaktion *1.2-Reaktion*, da A_1 in A_2 übergeht, die Geschwin-

digkeitskonstanten $k_{i,j}$ benennen wir entsprechend, so dass Index i die Edukte angibt und Index j die Produkte. Die nächste Reaktion ergibt sich entsprechend durch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung



A_3 ist dementsprechend ein Verbund aus drei Molekülen, die Geschwindigkeitskonstanten sind wieder entsprechend, d.h. $k_{12.3}$ bedeutet dabei, dass Stoff 1 und 2 die Edukte sind und Stoff 3 das Produkt. Es gibt nun eine weitere Reaktion, die ohne Zunahme von Stoffen, die aus noch mehr Monomeren bestehen, sinnvoll ist



In der Richtung von links nach rechts entspricht die Reaktion dem gleichzeitigen Zusammenfinden von drei einzelnen Molekülen zu einem Dreierverbund. In die andere Richtung dem Trennen eines solchen Verbundes in drei Einzelmoleküle. Auch wenn es möglich wäre beliebig viele weitere Reaktionen in diesem Sinn zu formulieren, hören wir an dieser Stelle auf, da diese drei Reaktionen bereits genügen, um alle Fälle abzudecken, die wir hier betrachten wollen und können. Außerdem haben wir von den sechs kombinatorisch möglichen Reaktionen nur drei herausgenommen, da folgende Bedingung vorliegt

$$\sum_{k=1}^N (-1)^p k \nu_k = 0. \quad (4.15)$$

Die Summe geht über alle Stoffe N , wobei p angibt, ob ein Produkt oder Edukt vorliegt und ν_k der stöchiometrische Koeffizient des Stoffs ist. In dieser Bedingung spiegelt sich zum einen die Massenerhaltung der linken und rechten Seite der Reaktion wieder, als auch dass ein Stoff A_k in unserer Schreibweise aus k einwertigen Alkoholen aufgebaut ist. Z.B. ist A_3 aus drei A_1 aufgebaut. Wir wollen weiter unsere Einschränkung auf drei von sechs möglichen Reaktionen mit folgender Reaktion erläutern



Es muss $\nu_{23.1} = 5$ gelten, da sonst die *Polymerisationsbedingung* 4.15 verletzt wird. Diese Beispielreaktion ist zwar nicht prinzipiell ausgeschlossen, kann aber auch aus zwei Reaktionen zusammengesetzt werden, der 2.1-Reaktion (4.12) und der 3.1-Reaktion (4.14). Man könnte jetzt einwenden, dass auch die 3.1-Reaktion aus den beiden Reaktionen davor zusammengesetzt werden kann. Hier liegt aber der Unterschied vor, dass dann die beiden Reaktionen, 1.2 und 12.3 nacheinander ablaufen müssen, die Beispielreaktion 4.16 aber aus parallel ablaufenden Reaktionen zusammengesetzt werden kann. Es ist aber durchaus denkbar, dass ein Dreierverbund A_3 sofort auseinanderbrechen kann, ohne den Weg über A_2 zu gehen. Die Beispielreaktion 23.1 hingegen muss nicht mit einer Zwischenreaktion aufgebaut werden, sondern kann durch parallel ablaufende Reaktionen 1.3 und 1.2 erreicht werden. Die Hinzunahme der Reaktion 23.1 ist nur dann sinnvoll, wenn anzunehmen ist, dass durch Anwesenheit von A_2 die 1.3-Reaktion schneller oder langsamer abläuft und analog durch Anwesenheit von A_3 die 1.2-Reaktion schneller oder langsamer abläuft. Da wir von einem solchen Einfluss erst mal nicht ausgehen, verzichten wir hier auf alle Reaktionen dieses Typs. Im Gegensatz dazu ist für uns die 1-3-Reaktion wichtig, weil der Zerfall eines A_3 Moleküls in drei A_1 durchaus relevant erscheint, die andere Richtung ist allerdings eine Reaktion 5. Ordnung und läuft wahrscheinlich eher selten ab.

Bisher haben wir nur Gleichgewichtsreaktionen aufgeschrieben, die in dieser Form nicht in unsere Bilanzgleichungen eingehen, aber uns anweisen, wie Bilanzgleichungen dazu formuliert werden müssen. Entsprechend der Nomenklatur der Stoffe mit A_1, A_2 und A_3 , bezeichnen wir die Molzahlen pro Volumen

mit n_1, n_2 und n_3 . Den Fortschrittsgrad der Reaktionen pro Volumen bezeichnen wir mit ξ_1, ξ_2 und ξ_3 , wobei diese für die Reaktionen der Gleichungen 4.12, 4.13 und 4.14 stehen. Die Ableitung nach der Zeit ergibt dann die Änderung der Stoffmengen

$$\dot{n}_1 = -2\dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2 - 3\dot{\xi}_3, \quad (4.17)$$

$$\dot{n}_2 = \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2, \quad (4.18)$$

$$\dot{n}_3 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_3. \quad (4.19)$$

Die Vorzeichen definieren die Reaktionsraten $\dot{\xi}_i$ alle so, dass positive $\dot{\xi}_i$ eine Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion auf die rechte Seite bedeuten. Da die Reaktionsgleichungen die Massenerhaltung erfüllen, sind die Änderungen der Stoffkonzentrationen nicht unabhängig voneinander, sondern die letzte wird festgelegt, wenn alle anderen bestimmt sind. Wir legen die dritte Stoffkonzentration durch Einsetzen fest

$$3\dot{n}_3 = -\dot{n}_1 - 4\dot{n}_2. \quad (4.20)$$

Den Fortschrittsgrad der Reaktion ξ hatten wir bereits in 3.3 vorgestellt, dort findet sich auch eine Definition für die massenbezogene Reaktionsrate r_k , die wir hier auf mehrere Reaktionen erweitern

$$r_k = M_k \sum_l^R \nu_{kl} \dot{\xi}_l. \quad (4.21)$$

Der Index l läuft über alle Reaktionen R . Allgemein können wir die Massenbilanz ausdrücken mit

$$\dot{n}_k = \sum_{l=1}^R \nu_{kl} \dot{\xi}_l. \quad (4.22)$$

Die Entropieproduktionsrate durch chemische Reaktion ergibt sich als

$$\sum_{k=1}^N r_k \mu_k = \sum_{l=1}^R \sum_{k=1}^N M_k \nu_{kl} \mu_k \dot{\xi}_l, \quad (4.23)$$

auch sie wurde bereits für eine Reaktion vorgestellt und hier auf mehr als zwei Stoffe erweitert. Entsprechend erweitert sich auch die DeDonder-Affinität

$$a_l = - \sum_{k=1}^N M_k \nu_{kl} \mu_k, \quad (4.24)$$

die für die thermodynamische Kraft steht, die eine Reaktion antreibt. Die molare Reaktionsrate $\dot{\xi}$ ist der dazugehörige thermodynamische Fluss. Für eine vollständige Behandlung der chemischen Reaktionen fehlt uns noch die Reaktionskinetik. Je nachdem in welcher Potenz die Konzentration eines Stoffs eingeht, spricht man von der Ordnung einer Reaktion. Eine lineare Abhängigkeit liegt bei einer Reaktion 1. Ordnung vor. Im Wesentlichen hängt die Ordnung davon ab, wie viele Moleküle aufeinandertreffen müssen, damit die Reaktion ablaufen kann. Dies gilt aber immer nur dann, wenn nicht andere Randbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich bestimmen. Z.B. ist die Reaktion von Ethanol in Ethanal eine solche Reaktion 1. Ordnung, in einem durchschnittlichen erwachsenen Menschen werden aber ca. 0,1 Promille Alkohol im Blut pro Stunde abgebaut, dies entspricht einer Menge von 0,6 ml Ethanol. Diese Abbaumenge hängt nicht von der Konzentration des Alkohols im Blut ab, obwohl die Elementarreaktion dies erwarten lassen würde. Das liegt daran, dass der begrenzende Faktor die Enzyme

in der Leber sind und deren Menge ist auf kurzen Zeitskalen konstant. Ein anderer Grund, warum die Ordnung niedriger sein kann, als die Reaktionsvorschrift suggeriert, ist häufig, dass ein Stoff in so großer Menge vorliegt oder ständig nachgeliefert wird, so dass sich seine Konzentration effektiv kaum ändert, bis der andere Reaktand verbraucht ist. In einem solchen Fall spricht man von Pseudo-nullter Ordnung oder Pseudo-erster Ordnung, wenn zumindest die Konzentration eines Reaktanden relevant ist. Für die 1.2-Reaktion erhalten wir

$$\dot{\xi}_1 = k_{1.2}n_1^2 - k_{2.1}n_2, \quad (4.25)$$

wodurch die die Verkettungsreaktion von 2. Ordnung wäre und die Trennungsreaktion von 1. Ordnung. Die 1.2.3-Reaktion wird beschrieben durch

$$\dot{\xi}_2 = k_{12.3}n_1n_2 - k_{3.12}n_3 \quad (4.26)$$

und genau wie davor ist die Verkettungsreaktion 2. Ordnung und die Trennungsreaktion 1. Ordnung. Fehlt noch die 1.3-Reaktion

$$\dot{\xi}_3 = k_{1.3}n_1^3 - k_{3.1}n_3, \quad (4.27)$$

bei der die Verkettungsreaktion 3. Ordnung und die Trennung sreaktion 1. Ordnung ist. Der Zusammenhang der Reaktionsordnungen ist in der Literatur umfassend behandelt worden[77, 78]. Wir haben zwar noch keinen Bezug zur Polarisation hergestellt, können aber jetzt alle Gleichungen, die wir zum Aufstellen eines geschlossenen Systems benötigen werden, zusammenfassen

$$\dot{n}_1 = -2\dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2 - 3\dot{\xi}_3, \quad (4.28)$$

$$\dot{n}_2 = \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2, \quad (4.29)$$

$$\dot{n}_3 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_3, \quad (4.30)$$

$$\dot{\xi}_1 = k_{1.2}n_1^2 - k_{2.1}n_2, \quad (4.31)$$

$$\dot{\xi}_2 = k_{12.3}n_1n_2 - k_{3.12}n_3, \quad (4.32)$$

$$\dot{\xi}_3 = k_{1.3}n_1^3 - k_{3.1}n_3 \quad (4.33)$$

4.3.2 Polarisation

Wir beschreiben die Polarisationsvorgänge genauso wie bereits in 3.4 eingeführt. Das heißt wir machen dieselben Annahmen, außer dass jeder Prozess relaxieren kann und nicht zwangsläufig ein instantan relaxierender Prozess existiert. Wir wissen zwar, dass dies Probleme bei der korrekten Beschreibung hochfrequenter Relaxation bzw. Wellenausbreitung zur Folge hat, wir werden hier aber insbesondere an den langsamen Prozessen interessiert sein. Darüber hinaus kann man auch immer durch Limes $\tau \rightarrow 0$ einer Relaxationszeit die instantane Relaxation wieder einbauen. Außerdem führen wir auch die chemischen Reaktionen ein, bis auf diese beiden Abweichungen verwenden wir aber dieselben Annahmen. Wir werden in den folgenden Modellen auch dieselben Annahmen verwenden, bis auf die explizit angegebenen Änderungen. Wir gelangen dann zu

$$\tau_1\dot{\vec{p}}_1 + \vec{p}_1 = \epsilon_0\epsilon_{r,1}\vec{E}, \quad (4.34)$$

$$\tau_2\dot{\vec{p}}_2 + \vec{p}_2 = \epsilon_0\epsilon_{r,2}\vec{E}, \quad (4.35)$$

$$\tau_3\dot{\vec{p}}_3 + \vec{p}_3 = \epsilon_0\epsilon_{r,3}\vec{E}. \quad (4.36)$$

Beim ersten Hinsehen sieht es so aus, als ob die Gleichungssysteme ungekoppelt sind. Bei näherem Hinsehen findet man aber eine Kopplung, nämlich die $\epsilon_{r,i}$ sind abhängig von der jeweiligen Stoffkonzen-

tration n_i . So kann man die Permittivität ϵ_r auch vom Produkt der Polarisierbarkeit eines Stoffs α_i mit der Konzentration des Stoffs ableiten

$$\epsilon_{r,i} = \alpha_i n_i. \quad (4.37)$$

Dieser Zusammenhang wird auch bei der Clausius-Mossotti-Gleichung verwendet. Wir sehen an dieser Stelle, dass die Stoffkonzentration einen Einfluss auf die Permittivität des Gesamtsystems hat. Die chemischen Reaktionen hängen allerdings nicht von der Polarisierung ab. Das heißt für unser betrachtetes System des Alkohols im Kondensator, würde sich von einem beliebigen Anfangszustand ausgehend irgendwann ein Gleichgewicht zwischen den drei Stoffen einstellen, unabhängig vom angelegten elektrischen Feld. Sobald sich dieses Gleichgewicht eingestellt hat, liegt die Permittivität fest und die dielektrische Relaxation läuft ohne Nettoreaktionen ab. Wir können ein solches System dann mit dem Modell beschreiben, das wir bereits ohne Reaktionen entwickelt haben. Ein solches System wird also keinen weiteren Prozess besitzen, der eine andere Relaxationszeit als die Relaxationszeiten $\tau_{1,2,3}$ hat. Wir können die Entropiebilanz in Divergenzform aufschreiben und gelangen zu

$$\dot{s} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \frac{\vec{E} - \vec{E}_{eq}}{T} \cdot \dot{\vec{p}} - \sum_{k=1}^N \frac{\mu_k}{T} r_k \quad (4.38)$$

4.3.3 Kopplung zwischen Reaktion und Polarisation

Wir haben gesehen, dass eine Kopplung zwischen diesen Prozessen nicht trivial ist, da die chemische Reaktion die Veränderung von skalarwertigen Größen beschreibt und die Polarisation die Veränderung von Vektoren. Wir haben diesen Zusammenhang bereits beim Aufnehmen der Polarisation in die innere Energie bemerkt, der Polarisationsvektor \vec{p} kann nur in Form seiner algebraischen Invarianten in die innere Energie u eingehen, wie z.B. \vec{p}^2 . Die beiden einfachsten direkten Kopplungen sind entweder die Veränderung von Polarisation aufgrund von Reaktion oder die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts aufgrund von Polarisation. Es kommt dann aber die Frage auf, in welche Richtung die Polarisation zeigen soll, die bei einer Reaktion entsteht, welche keine räumliche Orientierung besitzt. Umgekehrt ist die Frage, wie die Orientierung der Polarisation in die Reaktion einfließen kann, leichter zu beantworten, indem wir dasselbe tun wie bei der inneren Energie und die algebraischen Invarianten einfließen lassen. Wir können dies bewerkstelligen, indem wir die Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Polarisation machen

$$k_{i,j} = k_{i,j}(\vec{p}^2). \quad (4.39)$$

Tatsächlich sind alle Konstanten abhängig von thermodynamischen Variablen, auch die Relaxationszeiten τ sind streng genommen $\tau(s, n_k, P_k^2)$. Im Rahmen unserer Modellbildung sind wir aber bisher von Konstanten ausgegangen und haben solche Abhängigkeiten weggelassen. Die nächste Frage lautet wie diese Abhängigkeit von der Polarisation genau aussehen soll. In unserem konkreten Fall haben wir für jede Reaktion eine Richtung, in der eine Wasserstoffbrückenbindung (HBB) geschlossen wird und eine Richtung, in der eine HBB geöffnet wird. Wir wissen, dass sich diese HBB nur gut bilden können, wenn

die Dipole der Moleküle parallel zueinander stehen und dass die parallele Ausrichtung zu einer höheren Polarisierung führt. Somit macht es Sinn folgende Abhängigkeiten anzunehmen

$$k_{1,2} = k_{1,2,0} + a\vec{p}^2, \quad (4.40)$$

$$k_{2,1} = k_{2,1,0} - a\vec{p}^2, \quad (4.41)$$

$$k_{12,3} = k_{12,3,0} + a\vec{p}^2, \quad (4.42)$$

$$k_{3,12} = k_{3,12,0} - a\vec{p}^2, \quad (4.43)$$

$$k_{1,3} = k_{1,3,0} + a\vec{p}^2, \quad (4.44)$$

$$k_{3,1} = k_{3,1,0} - a\vec{p}^2. \quad (4.45)$$

Wir nehmen für die Konstante a das Vorzeichen so an, dass hohe Polarisierungen die Verkettung begünstigen und die Trennung benachteiligen

$$a > 0. \quad (4.46)$$

Man kann diese Konstante, die die Feldabhängigkeit der Reaktion angibt als das Resultat einer Taylorentwicklung ansehen, bei dem nur die lineare Abhängigkeit mitgenommen wurde. Tatsächlich kann jede Reaktion eine eigene Konstante für die Abhängigkeit der Polarisierung haben. Der Einfachheit halber haben wir uns aber dafür entschieden erst mal nur eine Konstante für den Einfluss der Polarisierung auf die Verkettung und die Trennung zu verwenden.

4.3.4 Simulation und Ergebnisse

Wir haben nun ein System modelliert, bei dem es eine Kopplung zwischen chemischen Reaktionen und Polarisierung gibt. Die Gleichungen sind nichtlinear und lassen sich nicht analytisch lösen. Man könnte jetzt eine Linearisierung durchführen, so dass wir wieder zu lösbaren Gleichungen gelangen und die Lösungen ähnlich diskutieren wie im vorangegangenen Kapitel. Allerdings muss man hier feststellen, dass einerseits die Kopplung, die jetzt nur nichtlinear vorliegt, auch linearisiert wird und dann gerade wieder verschwindet. Andererseits ist die mathematische Struktur der linearisierten Lösung bereits bekannt. Denn die chemischen Reaktionen führen linearisiert zur selben mathematischen Struktur wie die bereits vorgestellte Relaxation der Polarisierung oder die Relaxationsgasdynamik. Etwas neues kommt erst hinzu, wenn man auch Diffusion zulässt, das wollen wir im nächsten Unterkapitel beleuchten. Um also mit dem bisher entwickelten Modell neue Eigenschaften zu finden, müssen wir die Nichtlinearitäten voll berücksichtigen. Für die nichtlineare Betrachtung bleibt uns nur eine numerische Lösung übrig. Dazu haben wir ein Programm[79] in Python entwickelt, das unser Modell mit finiten Differenzen[36] realisiert. Im Gegensatz zur MD-Simulation ist der elementare Baustein dieser Simulation nicht die Punktmasse, sondern eine Volumeneinheit. Der Zustand dieser Volumeneinheiten wird durch kontinuumsmechanische Größen beschrieben, die auch die thermodynamische Zustandsfunktion festlegen. Wir führen allerdings alle Simulationen bei konstanter Temperatur durch, die implizit durch die Wahl der Parameter festgelegt wird. Das heißt die Zustandsgrößen der Volumeneinheiten sind die Stoffkonzentrationen n_1 , n_2 und n_3 , sowie die Polarisierungen \vec{p}_1 , \vec{p}_2 und \vec{p}_3 . Physikalische Observablen wie z.B. die Gesamtpolarisation einer Zelle lassen sich aus der Summe der Einzelpolarisationen \vec{p}_k oder die dielektrische Permittivität aus der Summe der Einzelpermittivitäten ϵ_k berechnen. Innerhalb einer Zelle laufen die chemischen Reaktionen nach den vorgestellten Gleichungen mit finiten Differenzen ab. Außerdem findet in einer Zelle auch die dielektrische Relaxation statt, d.h. auch die Auswirkung des äußeren Feldes wird berücksichtigt. Im bisher vorgestellten Modell gibt es keine Kopplung zwischen verschiedenen Zellen (Volumeneinheiten), es genügt also eine einzelne Zelle zu simulieren. Man könnte zwar ein elektrisches Feld anlegen, das verschieden stark für verschiedene Zellen ist, z.B. in Form eines Feldgradienten, aber das ist äquivalent

dazu einfach mehrere unabhängige Simulationen verschiedener Zellen laufen zu lassen. Wir haben aber die Simulation trotzdem im Sinne von Volumeneinheiten aufgebaut, die in einer beliebigen Topologie angeordnet werden können, da dies im Folgenden durchaus relevant werden wird.

Für das bisherige Modell haben wir eine Auswertungsmethode entwickelt, die es erlaubt ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz anzulegen und die dielektrische Antwort des Systems zu bestimmen. Es ist dann möglich in mehreren Durchläufen verschiedene Frequenzen zu betrachten. Dies entspricht einem simulierten Experiment der dielektrischen Spektroskopie.

Im Folgenden wollen wir die Ergebnisse der simulierten Spektroskopie vorstellen. Wir haben dazu verschiedene Materialien definiert. Zuerst haben wir ein einfaches Material als Referenz definiert, dort gibt es keine Reaktionen, alle Relaxationszeiten τ_1, τ_2 und τ_3 sind gleich, nur die Permittivitäten der verschiedenen Stoffe unterscheiden sich, proportional zu der Anzahl der einwertigen Alkohole aus dem der Stoff aufgebaut ist. Konkret lauten die Parameter:

$$\text{simple : } \left\{ \begin{array}{ccc} k_{1,2,0} = 0 & k_{12,3,0} = 0 & k_{1,3,0} = 0 \\ k_{2,1,0} = 0 & k_{3,12,0} = 0 & k_{3,1,0} = 0 \\ \alpha_1 = 1.0 & \alpha_2 = 2.0 & \alpha_3 = 3.0 \\ \tau_1 = 1.0 & \tau_2 = 1.0 & \tau_3 = 1.0 \\ a = 0 \end{array} \right\} \quad (4.47)$$

Als nächstes wurde ein Material definiert, bei dem ein Verhalten ähnlich den einwertigen Alkoholen zu erwarten wäre:

$$\text{monoalchol : } \left\{ \begin{array}{ccc} k_{1,2,0} = 0.004 & k_{12,3,0} = 0.005 & k_{1,3,0} = 0.0001 \\ k_{2,1,0} = 0.5 & k_{3,12,0} = 0.005 & k_{3,1,0} = 0.004 \\ \alpha_1 = 1.0 & \alpha_2 = 3.0 & \alpha_3 = 9.0 \\ \tau_1 = 1.0 & \tau_2 = 2.0 & \tau_3 = 3.0 \\ a = 0.3 \end{array} \right\} \quad (4.48)$$

Man sieht hier, dass die Polarisierbarkeiten α stärker für längere Moleküle ansteigen und damit auch die Permittivitäten ϵ_r , die daraus resultieren. Dahinter steckt der Zusammenhang, dass die Verkettung bei diesen Alkoholen nicht in einem beliebigen Winkel erfolgen, sondern zu besonders großen Dipolmomenten führt. Entsprechend steigt auch die Relaxationszeit stärker an, da längere Moleküle wesentlich mehr Oberfläche haben, die gegen die viskose Umgebung arbeiten muss. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden so gewählt, dass sich bei den verwendeten elektrischen Feldern die Stoffkonzentrationen nicht extrem, aber merklich verändern. Zum Vergleich wurde dann noch ein Material definiert, das zwei Peaks aufweisen soll und sonst keine besonderen Eigenschaften haben soll.

$$\text{twopeaks : } \left\{ \begin{array}{ccc} k_{1,2,0} = 0 & k_{3,12,0} = 0 & k_{1,3,0} = 0 \\ k_{2,1,0} = 0 & k_{12,3,0} = 0 & k_{3,1,0} = 0 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 10 & \alpha_3 = 0 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 100 & \tau_3 = 1 \\ a = 0 \end{array} \right\} \quad (4.49)$$

Neben diesen Stoffparametern gibt es natürlich auch Betriebsparameter der Simulation und die Konstanten der physikalischen Umgebung. Da wir ohnehin dimensionslose arbiträre Einheiten verwenden, ist die Wahl $\epsilon_0 = 1$ naheliegend, die Kantenlänge der Zellen wählen wir mit $dx = 0.1$, was für die Simulation hier aber irrelevant ist, da wir erst bei Weiterentwicklungen dieser Simulation räumliche Abhängigkeiten erhalten werden. Der Zeitschritt wird bei der simulierten dielektrischen Spektroskopie für jede Frequenz gewählt, so dass bei einer Periode 10.000 Zeitschritte simuliert werden. Das externe

elektrische Feld erhält die Amplitude 0.1 und die Frequenz wird entsprechend variiert. Die Simulation besteht aus einer Zelle. Tatsächlich haben wir noch weitaus mehr Materialien simuliert, da diese aber

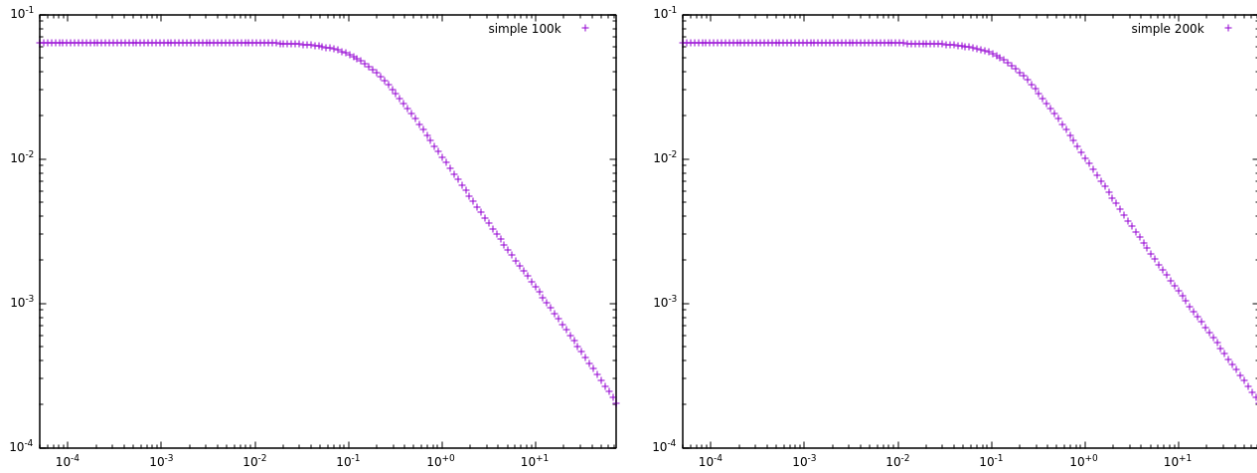


Abbildung 4.2.: Hier sind zwei verschiedene Beispiele für das *simple*-Material dargestellt. Die Ordinatenachse zeigt den Realteil der dielektrischen Antwortfunktion $\epsilon(\omega)$ in arbiträren Einheiten und die Abszissenachse die angelegte Frequenz in arbiträren Frequenzeinheiten. Der Unterschied zwischen beiden Bildern ist die Simulationszeit für die Erstellung eines Punktes. Links wurden 100k Schritte pro Datenpunkt durchgeführt, rechts 200k.

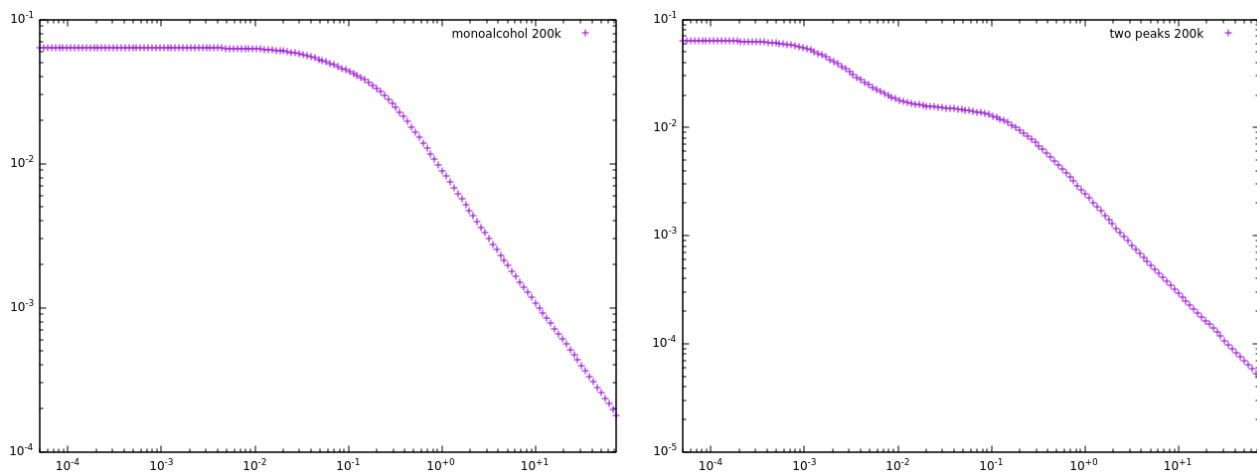


Abbildung 4.3.: Hier sind zwei verschiedene Materialien dargestellt, mit jeweils 200k Schritten Mittelung pro Datenpunkt. Die Ordinatenachse zeigt den Realteil der dielektrischen Antwortfunktion $\epsilon(\omega)$ in arbiträren Einheiten und die Abszissenachse die angelegte Frequenz in arbiträren Frequenzeinheiten. Links ist das *monoalcohol*-Material zu sehen, Rechts das *twopeaks*-Material.

keine neuen Einsichten gewährt haben, werden hier nur die drei beispielhaften Materialien vorgestellt. In Abb. 4.2 sieht man das *simple*-Material, mit verschieden langen Mittelungen. Es lässt sich erkennen, dass hier kein Unterschied mehr auszumachen ist, d.h. 200.000 Mittelungen genügen, um einen ausreichend guten Verlauf der dielektrischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz zu erhalten.

4.4 Diffusions-Reaktions-Polarisations-Systeme

Es wurde bereits erwähnt, dass es noch einen Baustein gibt, der die mathematische Struktur auch für die linearisierten Systeme verändert. Dieser Baustein ist die Diffusion. Die Diffusion lässt sich auch im Sinne der CIT in unser Modell einfügen, so ist der Gradient der Stoffkonzentration ∇n_k die thermodynamische Kraft und der Massenstrom \vec{J}_k der thermodynamische Fluss. Genauso wie schon für die chemischen Reaktionen gilt auch für den durch die Diffusion hervorgerufenen Massenstrom die Massenerhaltung

$$\sum_{k=1}^N \vec{J}_k = 0. \quad (4.50)$$

Um die Massendiffusion einzuführen, mussten wir keine neuen Variablen in die Zustandsfunktion einführen, da wir bereits die Stoffkonzentrationen eingeführt hatten und das chemische Potential als Ableitung der Zustandsfunktion nach diesen definiert haben. Die Diffusion ergänzt dann die jeweiligen Stoffkonzentrationsgleichungen allgemein zu

$$\dot{n}_k = -\frac{1}{M_k} \nabla \cdot \vec{J}_k + \sum_{l=1}^R \nu_{kl} \dot{\xi}_l \quad (4.51)$$

und konkret für unsere drei Spezies zu

$$\dot{n}_1 = -\frac{1}{M_1} \nabla \cdot \vec{J}_1 - 2\dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2 - 3\dot{\xi}_3, \quad (4.52)$$

$$\dot{n}_2 = -\frac{1}{M_2} \nabla \cdot \vec{J}_2 + \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2, \quad (4.53)$$

$$\dot{n}_3 = -\frac{1}{M_3} \nabla \cdot \vec{J}_3 + \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_3. \quad (4.54)$$

Wir sehen, dass sich die Diffusion im Gegensatz zur Reaktion nicht auf das Verhältnis der verschiedenen Spezies zueinander auswirkt, sondern auf räumlich getrennten Konzentrationen derselben Spezies. Wir können jetzt auch erkennen, dass sich die mathematische Struktur geändert hat, da wir nun auch ohne elektromagnetische Wellen anzusetzen, bereits eine räumliche Ableitung im Gleichungssystem haben. Die Kopplung zwischen thermodynamischer Kraft und Fluss steht noch aus und wir führen dazu wie üblich eine lineare Kopplungskonstante ein

$$\vec{J}_k = -D_k \nabla n_k. \quad (4.55)$$

Wir nennen die Kopplungskonstante D_k Diffusionskonstante und sind uns im Klaren, dass auch sie wieder von allen thermodynamischen Variablen abhängt. Wir können dann die Entropieproduktion für unser neues System in Divergenzform aufschreiben

$$\dot{s} + \nabla \cdot \vec{J}_s = -\sum_{k=1}^N \vec{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \frac{\vec{E} - \vec{E}_{eq}}{T} \cdot \dot{\vec{p}} - \sum_{k=1}^N \frac{\mu_k}{T} r_k. \quad (4.56)$$

Prinzipiell könnten wir hier weitere Kopplungen ansetzen. So könnte die Polarisation die Diffusion beeinflussen und umgekehrt, die Diffusionskonstanten könnten von den jeweiligen Stoffkonzentrationen abhängen und es wäre denkbar, die Diffusion nicht instantan loslaufen zu lassen, sondern im Sinne der EIT zu formulieren, so dass die Massenträgheit berücksichtigt wird. Es muss hier aber angemerkt werden, dass bereits ein Reaktions-Diffusions-System eine sehr komplexe Dynamik aufweist. Insbesondere

ist damit der Turing-Mechanismus gemeint, der einer der prototypischen Prozesse für Strukturbildung ist. Wir haben hier einen Reaktions-Diffusions-Polarisations-System geschaffen, das mit der Polarisation noch einen weiteren Prozess enthält. Wenn wir die Massendiffusion \vec{J}_k und die molaren Reaktionsraten ξ in die Stoffkonzentrationen einsetzen, erhalten wir Gleichungen,

$$\dot{n}_1 = -\frac{D_1}{M_1} \Delta n_1 - 2k_{1,2}n_1^2 + 2k_{2,1}n_2 - k_{12,3}n_1n_2 + k_{3,12}n_3 - 3k_{1,3}n_1^3 + 3k_{3,1}n_3, \quad (4.57)$$

$$\dot{n}_2 = -\frac{D_2}{M_2} \Delta n_2 + k_{1,2}n_1^2 - k_{2,1}n_2 - k_{12,3}n_1n_2 + k_{3,12}n_3, \quad (4.58)$$

$$\dot{n}_3 = -\frac{D_3}{M_3} \Delta n_3 + k_{12,3}n_1n_2 - k_{3,12}n_3 + k_{1,3}n_1^3 - k_{3,1}n_3, \quad (4.59)$$

die wir jetzt mit dem Turing-System vergleichen können. Dazu schreiben wir die Reaktions-Diffusions-Gleichungen für ein 2-Komponenten System in unserer Notation auf

$$\dot{n}_1 = D_1 \Delta n_1 + f(n_1, n_2), \quad (4.60)$$

$$\dot{n}_2 = D_2 \Delta n_2 + g(n_1, n_2) \quad (4.61)$$

wobei f und g hier die Reaktionsgleichungen sind. Wenn man die Jacobi-Matrix von f und g betrachtet

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial n_1} & \frac{\partial f}{\partial n_2} \\ \frac{\partial g}{\partial n_1} & \frac{\partial g}{\partial n_2} \end{pmatrix} \quad (4.62)$$

so lässt sich zeigen[80], dass eine stationäre homogene Lösung, die von einer ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k} gestört wird, einen endlichen instabilen Wellenvektor \vec{k} besitzt, wenn die Jacobi-Matrix Vorzeichen wie folgt hat

$$\begin{pmatrix} + & + \\ - & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ - & + \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & - \\ + & + \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} + & - \\ + & - \end{pmatrix}. \quad (4.63)$$

und die Diffusionskonstanten D_1 und D_2 nicht identisch sind. Man könnte sagen, dass die Vorzeichen diagonal alternierend sein müssen. Das heißt konkret, dass entweder immer eine Spezies aktivierend und die andere inhibierend wirkt, wenn die Vorzeichen vertikal identisch sind. Oder dass immer eine Reaktion inhibierend wirkt und die andere aktivierend, wenn die Vorzeichen horizontal identisch sind. Aus diesem Grund spricht man von einem Aktivator-Inhibitor-System, dass die Muster- bzw. Strukturbildung im Sinne des Turing-Mechanismus beinhaltet. Die entstehenden Muster erinnern an Tierfelle und es konnte auch gezeigt werden, dass der Turing-Mechanismus häufig in der Biologie anzutreffen ist und für einige Muster von Tierfellen ein gutes Modell darstellt. Das einfachste Modell ist das FitzHugh-Nagumo-Modell, das Aktionspotentiale durch Nervenbahnen beschreibt, f und g nehmen dann folgende Form an

$$f(n_1, n_2) = -n_1^3 + \lambda n_1 - \sigma n_2 - \kappa, \quad (4.64)$$

$$g(n_1, n_2) = \frac{1}{\tau} n_1 - \frac{1}{\tau} n_2. \quad (4.65)$$

Alle Konstanten $\lambda, \sigma, \kappa, \tau, D_1, D_2$ sind positiv und bei der passenden Wahl mit den entsprechenden Vorzeichen in der Jacobi-Matrix, lässt sich die Turing-Instabilität beobachten. Wir erkennen hier aber auch, dass die Massenerhaltung nicht erfüllt ist. Das heißt die Erzeugung der Spezies n_1 entspricht nicht dem negativen der Erzeugung von Spezies n_2 , dementsprechend $f \neq -g$. Das liegt daran, dass das Turing-System annimmt, die beiden Spezies sind in einem Reservoir einer weiteren nicht bilanzierten Spezies, von der vergleichsweise riesige Mengen vorhanden sind. Wenn wir die Forderung der expliziten Massenerhaltung stellen, dann können wir das Vorzeichen-Kriterium für die Instabilität nicht mehr erfüllen.

Die Vorzeichen der Jacobi-Matrix sind wegen $f = -g$ zwangsläufig vertikal alternierend und weil ein Stoff in unserem Modell nicht seine eigene Produktion aus einem Substrat heraus begünstigen kann (Autokatalyse) auf der Hauptdiagonalen zwangsläufig negativ. Das heißt die Jacobi-Matrix sieht immer wie folgt aus

$$\begin{pmatrix} - & + \\ + & - \end{pmatrix}. \quad (4.66)$$

Es gibt also in einem reversiblen Polymerisations-System mit zwei Stoffen und zwei Reaktionen keine instabilen Turing-Prozesse. Wir haben allerdings drei Stoffe und drei Reaktionen in unserem Modell und die Jacobi-Matrix sieht wie folgt aus

$$\begin{pmatrix} -4k_{1.2}n_1 - k_{12.3}n_2 - 9k_{1.3}n_1^2 & +2k_{2.1} - k_{12.3}n_1 & +k_{3.12} + 3k_{3.1} \\ -k_{12.3}n_2 - 2k_{1.2}n_1 & -k_{2.1} - k_{12.3}n_1 & +k_{3.12} \\ -k_{12.3}n_2 + 3k_{1.3}n_1^2 & +k_{12.3}n_1 & -k_{3.12} - k_{3.1} \end{pmatrix}. \quad (4.67)$$

Da alle $k_{i,j}$ und n_k positiv sind und nur die Vorzeichen relevant sind, können wir vereinfachen

$$\begin{pmatrix} - & +2k_{2.1} - k_{12.3}n_1 & + \\ - & - & + \\ + & + & - \end{pmatrix}. \quad (4.68)$$

Wir sehen, dass auch hier wieder alle Einträge auf der $i = j$ Diagonalen negativ sind. Wir könnten uns nun überlegen, ob wir eine Spezies in ein Reservoir umwandeln, das heißt von dieser Spezies eine sehr hohe Konzentration vorgeben und dann entsprechende k wählen, so dass bei dieser Konzentration ein Gleichgewicht liegt. Wir können dann die Reservoir Spezies aus den Gleichungen streichen, dies entspricht einer Taylor-Entwicklung um die Konzentration dieser Spezies und erhalten dann eine der drei folgenden Jacobi-Matrizen

$$\begin{pmatrix} - & + \\ + & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ + & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & +2k_{2.1} - k_{12.3}n_1 \\ - & - \end{pmatrix}. \quad (4.69)$$

Wir sehen hier, dass es nicht möglich ist, das klassische Turing-System approximativ zu erhalten.

4.4.1 Simulationsergebnisse

Auch wenn man nicht das klassische Turing-System mit unseren Reaktionen erhalten kann, so haben wir trotzdem die vorhandene Simulation erweitert, so dass das Polarisations-Reaktions-Diffusions-System berechnet werden kann. Dazu muss nur die Diffusion eingefügt werden, wir nehmen dazu den diskreten Laplace-Operator[81]

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -4 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.70)$$

um den Konzentrationsgradienten zwischen benachbarten Volumeneinheiten zu bestimmen. Dies entspricht einer in zwei Dimensionen einer quadratischen Topologie. Der Konzentrationsgradient ist die thermodynamische Kraft, die zum Massendiffusionsstrom führt. Der hier verwendete diskrete Laplace-Operator bedeutet bildlich gesprochen, dass Zellen über ihre Kanten Massendiffusion mit ihren Nachbarzellen austauschen. Startet man dann mit zufälligen Anfangsbedingungen, so bilden sich in einem Turing-System Muster mit endlichen Wellenvektoren. Für uns gab es dann zwei Fragen. Zum einen, ob wir trotzdem instabile Strukturen sehen, obwohl das Aktivator-Inhibitor-Prinzip nur über die Reaktionen

nicht erfüllt werden kann und zum anderen, ob die Diffusionsprozesse dazu führen können, dass die Polarisation langsamer abklingt, als es die reinen Relaxationsprozesse zulassen würden. Da wir hier kein reines Reaktions-Diffusions-System haben, sondern noch eine weitere Kopplung mit der Polarisation vorliegen haben, kann es sein, dass wir eine Musterbildung finden, die durch die Wechselwirkung mit der Polarisation möglich wird. Wir konnten keine Hinweise auf solche Prozesse finden. Auch die Suche nach einer Interaktion zwischen Diffusion, Reaktion und Polarisation, die langlebige Prozesse zur Folge haben könnte, blieb ergebnislos.

4.5 Dipol-Reaktions-Polarisations-System

Obwohl die bisher vorgestellten Systeme bereits sehr komplex geworden, war es bisher nicht möglich, irgendwelche Hinweise auf den Debye-Prozess zu finden. Die Diffusion wurde bereits eingeführt, um einen Beitrag zu erhalten, der dazu führen kann, dass sich räumlich trennbare Strukturen bilden. Trotzdem entstehen dadurch nicht die gesuchten Strukturen. Es macht daher Sinn nach weiteren Wechselwirkungen zu suchen. Insbesondere haben wir beim Konstruieren unseres Modells angenommen, dass die Polarisation an einem Ort im Gleichgewicht ohne elektrisches Feld auf null relaxiert. Im thermodynamischen Limes ist diese Annahme korrekt, geht man hingegen in eine mikroskopische Beschreibung über, so liegen dort einzelne Moleküle vor, die immer ein endliches Dipolmoment haben und sich erst ab einer gewissen Zahl zu null addieren können. Es gibt also einen Übergang von einer Längenskala bei der einzelne Permanentdipole vorliegen zu einer Längenskala, bei der sich die Permanentdipole im Gleichgewicht zu null addieren. Wir sprechen hier von Permanentdipolen, weil die Streckung oder Stauchung der intramolekularen Dipole nur in sehr geringem Ausmaß möglich ist. Zumindest ohne die Moleküle zu zerstören, im Gegensatz dazu sind Drehungen der Dipole problemlos möglich. Wenn sich also der Debye-Prozess auf einer Längenskala abspielt, bei der ein endliches Dipolmoment im Gleichgewicht vorliegt, dann wäre unser Modell kaum in der Lage das Verhalten korrekt abzubilden. Um eine Beschreibung auf dieser Längenskala durchzuführen, müssen wir eine weitere Wechselwirkung einführen. Diese Wechselwirkung ist die Kraft, die zwei Dipole aufeinander ausüben. Das Vektorfeld eines Dipols ist

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(3 \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} - \frac{1}{r^3} \vec{p} \right). \quad (4.71)$$

Wobei \vec{p} wie zuvor die Polarisation ist und \vec{r} der Abstandsvektor zwischen zwei Dipolen bzw. in unserem Fall der Abstand zwischen zwei getrennt betrachteten Zellen. Auf einen anderen Dipol wirkt sich ein solches Feld zum einen mit Anziehung oder Abstoßung aus und zum anderen mit einem Drehmoment. Für unseren Fall ist das Drehmoment der wichtige Beitrag, da wir bereits gesehen haben, dass die Moleküle ihren Beitrag zur Gesamtpolarisation vor allem durch Drehung ändern und nicht durch Auslenkung oder gar Translation. Das Drehmoment \vec{M} auf einen Dipol in einem elektrischen Feld ist

$$\vec{M} = \vec{p} \times \vec{E}. \quad (4.72)$$

Wir haben jetzt aber das Problem, dass wir bisher keine Impulsbilanzen und auch keine Drehimpulsbilanzen betrachtet haben. Ärgerlicherweise wirkt ein Drehmoment aber auf den Drehimpuls eines Moleküls und damit kommen wir nicht umhin diesen zu berücksichtigen.

$$\dot{\vec{L}} = \vec{M}, \quad (4.73)$$

wobei \vec{L} der Drehimpulsvektor ist. Im Prinzip könnten wir jetzt schon ein Modell aufstellen, es macht aber Sinn auch eine Relaxation für den Drehimpuls einzuführen. Zum einen weil es widersprüchlich wäre, die Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle nicht relaxieren zu lassen, wenn die Relaxation der Polarisation durch Drehung der Moleküle erklärt wird und zum anderen weil es im Sinne der CIT naheliegend ist,

auch einen Relaxationsprozess für die Rotationsgeschwindigkeit einzuführen, da es sonst keinen Prozess gibt, der einen Gleichgewichtswert für die Rotationsgeschwindigkeit erzeugt. Wir verwenden also dieselbe Relaxationszeit τ für die Rotationsrelaxation, die auch schon für die Polarisationsrelaxation verwendet wurde. Schließlich begründen wir beide Relaxationen mit der Viskosität, die die Moleküle bei der Drehung erfahren. Wir erhalten dann einen weiteren Beitrag zum Drehmoment

$$\vec{M} = \vec{p} \times \vec{E} - \frac{1}{\tau} \vec{\omega}, \quad (4.74)$$

wobei $\vec{\omega}$ der Rotationsgeschwindigkeitsvektor einer Volumeneinheit ist. Dieser hängt mit dem Drehimpuls über das Trägheitsmoment I zusammen

$$\vec{L} = I \vec{\omega}. \quad (4.75)$$

Durch Einsetzen gelangen wir zu

$$I \dot{\vec{\omega}} = \vec{p} \times \vec{E} - \frac{1}{\tau} \vec{\omega}, \quad (4.76)$$

oder alternativ zu

$$\frac{1}{I} \vec{L} + \tau \dot{\vec{L}} = \tau \vec{p} \times \vec{E} \quad (4.77)$$

und erkennen die dieselbe Form, die bereits alle anderen Relaxationsgleichungen hatten. Wir haben bisher immer Volumeneinheiten betrachtet, die so viele Moleküle enthalten, dass es keinen Sinn macht, eine explizite Wechselwirkung zwischen den Dipolen mitzunehmen. Jetzt haben wir uns aus der Notwendigkeit heraus ein weniger grobes Modell zu entwerfen, überlegt welche Wechselwirkungen wir noch einbauen müssen. Wenn wir noch feiner werden wollten, würden wir irgendwann einzelne Moleküle und nicht mehr ein Volumenelement mit einer Dichte von Molekülen beschreiben. Für die Polarisation haben wir bereits gesehen, warum dieser Übergang zu einem Permanentdipol führt und die Wechselwirkung zwischen diesen Permanentdipolen wichtig wird. Im Kontinuumslimit hingegen ist nur ein äußeres Feld in der Lage, die Polarisation über große Bereiche zu ändern und die explizite Wechselwirkung zwischen Dipolen wird mit der dielektrischen Suszeptibilität abstrahiert. Ähnlich verhält es sich auch mit der Diffusion. Je weiter wir reinzoomen und je feiner die Volumeneinheiten werden, desto weniger Sinn macht es, die Diffusion wie im vorherigen Unterkapitel zu behandeln. Irgendwann wird es notwendig werden, auch die Trägheit der Teilchen zu berücksichtigen und eine Diffusion im Sinne der EIT und nicht mehr der CIT zu formulieren, bis man so weit reingezoomt hat, dass man die Teilchen mit ihren mechanischen Bewegungsgleichungen beschreiben muss. In diesem Fall wäre man wieder bei der MD-Simulation angekommen. Genauso würde es dann nicht reichen, die Dipole als Punktdipole zu beschreiben, was wir gerade getan haben. Die Auswirkung der Monopole, die letztlich die Dipole aufbauen, ist nicht mehr vernachlässigbar. Man gelangt dann aber wieder zu dem bereits erläuterten Problem, dass man Tausende von Teilchen mit je 6 Freiheitsgraden behandeln muss. Wir formulieren jetzt ein Modell, bei dem wir keine expliziten Teilchen modellieren, aber auch nicht mehr in einem thermodynamischen Limes sind. Um das im Sinne der CIT tun zu können, nehmen wir an, dass im Gleichgewicht ein konstantes elektrisches Feld vorliegt und der Drehimpuls \vec{L} verschwindet. Das Drehmoment ist dann die thermodynamische Kraft und die Drehimpulsänderung der Fluss. Wir haben unser Modell noch nicht angepasst, um endliche Polarisationen im Gleichgewicht zu berücksichtigen, die sich aus einer Addition von einer begrenzten Anzahl an Dipolmomenten ergibt, die zu niedrig ist, um sich zu null zu addieren. Dazu müssen wir die Relaxationsgleichung anpassen

$$\tau_k \dot{\vec{p}}_k + \vec{p}_k = \epsilon_0 \epsilon_{r,k} \vec{E} + p_{eq} \frac{\epsilon_{r,k}}{\sum_i^N \epsilon_{r,i}} \frac{\vec{p}_k}{|\vec{p}_k|}, \quad (4.78)$$

außerdem muss die Rotation $\vec{\omega}$ auf die Polarisation angewendet werden

$$\vec{p}' = R_\omega \vec{p}, \quad (4.79)$$

wobei R_ω die Drehmatrix ist, die in zwei Dimensionen wie folgt aussieht

$$R_\omega = \begin{pmatrix} \cos(\omega) & -\sin(\omega) \\ \sin(\omega) & \cos(\omega) \end{pmatrix}. \quad (4.80)$$

In drei Dimensionen mit $\omega = |\vec{\omega}|$ und $\frac{\vec{\omega}}{|\vec{\omega}|} = \vec{n} = (n_1, n_2, n_3)^T$ als Drehachse

$$R_\omega = \begin{pmatrix} n_1^2(1 - \cos \omega) + \cos \omega & n_1 n_2(1 - \cos \omega) - n_3 \sin \omega & n_1 n_3(1 - \cos \omega) + n_2 \sin \omega \\ n_2 n_1(1 - \cos \omega) + n_3 \sin \omega & n_2^2(1 - \cos \omega) + \cos \omega & n_2 n_3(1 - \cos \omega) - n_1 \sin \omega \\ n_3 n_1(1 - \cos \omega) - n_2 \sin \omega & n_3 n_2(1 - \cos \omega) + n_1 \sin \omega & n_3^2(1 - \cos \omega) + \cos \omega \end{pmatrix}. \quad (4.81)$$

Damit verbleiben noch die chemischen Reaktionen, die auch von der Polarisation beeinflusst werden. Es wäre auch im Sinne der CIT denkbar, die Rotation ω in die Geschwindigkeitskonstanten $k_{i,j}$ einfließen zu lassen, der Einfachheit halber verzichten wir aber darauf. Nun könnte die Polarisation weiterhin quadriert in die Geschwindigkeitskonstanten eingehen, allerdings macht das wenig Sinn. Zum einen weil sich mit einer Gleichgewichtspolarisation hauptsächlich die Ausrichtung der Polarisation verändert, wenn ein äußeres Feld wirkt und nicht so sehr die Länge des Polarisationsvektors. Um die Länge des Polarisationsvektors wesentlich zu ändern, gelangen wir wieder in einen Bereich, in dem die Annahmen der CIT nicht mehr gültig sind. Entsprechend dazu wird im Experiment die Durchschlagsspannung erreicht. Zum anderen ist es jetzt möglich die Winkel zwischen dem Dipolmoment einer Zelle relativ zum äußeren elektrischen Feld auszuwerten. Zuvor mussten wir uns auf eine Argumentation stützen, bei der wir sagen, dass hohe Polarisierungen auch mit paralleler Ausrichtung der Dipole korreliert sind und dann sind Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, da diese eine im Wesentlichen parallele Ausrichtung der Dipole benötigen. Jetzt können wir direkt diesen Winkel berücksichtigen, der im Skalarprodukt zwischen den relevanten Vektoren steckt. Wir passen also die Geschwindigkeitskonstanten wie folgt an

$$k_{1,2} = k_{1,2,0} + a \vec{p}_1 \cdot \vec{E}, \quad (4.82)$$

$$k_{2,1} = k_{2,1,0} - a \vec{p}_2 \cdot \vec{E}, \quad (4.83)$$

$$k_{12,3} = k_{12,3,0} + a (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) / 2 \cdot \vec{E}, \quad (4.84)$$

$$k_{3,12} = k_{3,12,0} - a \vec{p}_3 \cdot \vec{E}, \quad (4.85)$$

$$k_{1,3} = k_{1,3,0} + a \vec{p}_1 \cdot \vec{E}, \quad (4.86)$$

$$k_{3,1} = k_{3,1,0} - a \vec{p}_3 \cdot \vec{E}, \quad (4.87)$$

wobei \vec{E} das elektrische Vektorfeld beschreibt, das sowohl ein externes Feld als auch die Felder der benachbarten Dipole enthält. Wir haben hier der Einfachheit halber nur ein a für alle Gleichungen gewählt und insbesondere die Skalarprodukte gewählt, in die nur die Reaktionspartner eingehen. Es ist durchaus denkbar, dass auch Winkel zwischen elektrischem Feld und anderen Spezies eingehen, aber sicher nicht in einem so starken Ausmaß wie die Reaktionspartner. Daher haben wir hier nur den Haupteinfluss im Sinne einer Taylor-Näherung berücksichtigt. Wenn es zwei Reaktionspartner gibt, die gleich häufig beteiligt sind, haben wir das arithmetische Mittel gebildet (siehe 4.84). Bevor wir nochmal alle konstituierenden Gleichungen zusammenfassen, sollten wir uns noch über zwangsläufige Anpassungen der Zustandsfunktion im Klaren sein

$$u = \bar{u}(s, n_k, \vec{p}_k, \vec{\omega}_k). \quad (4.88)$$

Prinzipiell könnten wir die Zustandsfunktion auch nur mit Skalaren beschreiben

$$u = \bar{u}(s, n_k, \vec{p}_k^2, \alpha_k, \beta_k, \omega_k, \gamma_k, \delta_k), \quad (4.89)$$

in diesem Fall würden wir die Polarisation \vec{p}_k als skalar angeben und die Orientierung im Raum mit den Winkeln α_k und β_k , genauso würden wir die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_k$ aufspalten, d.h. in seine Länge ω_k und die Winkel γ_k und δ_k . Dadurch kann man zwar weiterhin die Zustandsfunktion nur in Abhängigkeit von Skalaren formulieren, aber ursprünglich war das eine Forderung, die sich aus der Isotropie der Fluide, die wir hier beschreiben, ergibt. Diese Isotropie geben wir mit der Gleichgewichtspolarisation auf und deswegen können wir auch eine Zustandsfunktion in Abhängigkeit von Vektoren aufschreiben. Der Index k beschreibt wie üblich den Stoffindex. Eine Volumeneinheit wird dann durch die Konzentration der verschiedenen Spezies, der Orientierung der Spezies und der Winkelgeschwindigkeit der Spezies beschrieben. Die Ableitungen der Zustandsfunktion behalten ihre Bedeutung

$$\mu_k := \bar{u}_{n_k} \big|_{s, n_{j \neq k}, \vec{p}_k, \vec{\omega}_k} \quad (4.90)$$

$$T(s, n_k, \vec{p}_k^2) := \bar{u}_s \big|_{n_k, \vec{p}_k, \vec{\omega}_k}, \quad (4.91)$$

$$\vec{E}_{eq}(s) := \bar{u}_{\vec{p}_k} \big|_{s, n_k, \vec{p}_{j \neq k}, \vec{\omega}_k}, \quad (4.92)$$

zusätzlich gilt

$$\vec{M}_{eq} := \bar{u}_{\vec{\omega}_k} \big|_{s, n_k, \vec{p}_k, \vec{\omega}_{j \neq k}}. \quad (4.93)$$

Die Relaxation der Rotationsgeschwindigkeit verhält sich ganz analog zur Relaxation der Polarisation. Wir führen sie genauso über einen reversiblen Vergleichsprozess ein wie bei der Polarisation in 3.3. Die Entropieproduktion ergibt sich dann als

$$\dot{s} + \nabla \cdot \vec{J}_s = - \sum_{k=1}^N \vec{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} - \sum_{k=1}^N \frac{\mu_k}{T} r_k + \frac{\vec{E} - \vec{E}_{eq}}{T} \cdot \dot{\vec{p}} + \frac{\vec{M} - \vec{M}_{eq}}{T} \cdot \dot{\vec{L}}, \quad (4.94)$$

wobei \vec{p} wie üblich die Summe der Einzelpolarisationen $\sum_k^N \vec{p}_k$ ist und sich der Drehimpulsvektor pro Volumeneinheit \vec{L} entsprechend aus der Summe der Speziesdrehimpulse pro Volumeneinheit $\sum_k^N \vec{L}_k$ ergibt.

Nachdem wir nun die Modellbildung begründet haben, wollen wir im Folgenden den vollständigen Satz der konstituierenden Gleichungen für dieses Modell aufschreiben

$$u = \bar{u}(s, n_k, \vec{p}_k, \vec{\omega}_k) \quad (4.95)$$

$$\dot{n}_1 = -2\dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2 - 3\dot{\xi}_3, \quad (4.96)$$

$$\dot{n}_2 = \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2, \quad (4.97)$$

$$\dot{n}_3 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_3, \quad (4.98)$$

$$\dot{\xi}_1 = k_{1,2}n_1^2 - k_{2,1}n_2, \quad (4.99)$$

$$\dot{\xi}_2 = k_{12,3}n_1n_2 - k_{3,12}n_3, \quad (4.100)$$

$$\dot{\xi}_3 = k_{1,3}n_1^3 - k_{3,1}n_3 \quad (4.101)$$

$$k_{1,2} = k_{1,2,0} + a\vec{p}_1 \cdot \vec{E}, \quad (4.102)$$

$$k_{2,1} = k_{2,1,0} - a\vec{p}_2 \cdot \vec{E}, \quad (4.103)$$

$$k_{12,3} = k_{12,3,0} + a(\vec{p}_1 + \vec{p}_2)/2 \cdot \vec{E}, \quad (4.104)$$

$$k_{3,12} = k_{3,12,0} - a\vec{p}_3 \cdot \vec{E}, \quad (4.105)$$

$$k_{1,3} = k_{1,3,0} + a\vec{p}_1 \cdot \vec{E}, \quad (4.106)$$

$$k_{3,1} = k_{3,1,0} - a\vec{p}_3 \cdot \vec{E}, \quad (4.107)$$

$$R_\omega \left(\tau_1 \dot{\vec{p}}_1 + \vec{p}_1 - \alpha_1 n_1 p_{eq,1} \frac{\vec{p}_1}{|\vec{p}_1|} \right) = \epsilon_0 \alpha_1 n_1 \vec{E}, \quad (4.108)$$

$$R_\omega \left(\tau_2 \dot{\vec{p}}_2 + \vec{p}_2 - \alpha_2 n_2 p_{eq,2} \frac{\vec{p}_2}{|\vec{p}_2|} \right) = \epsilon_0 \alpha_2 n_2 \vec{E}, \quad (4.109)$$

$$R_\omega \left(\tau_3 \dot{\vec{p}}_3 + \vec{p}_3 - \alpha_3 n_3 p_{eq,3} \frac{\vec{p}_3}{|\vec{p}_3|} \right) = \epsilon_0 \alpha_3 n_3 \vec{E}, \quad (4.110)$$

$$I_1 \dot{\vec{\omega}}_1 + \frac{1}{\tau_1} \vec{\omega}_1 = \vec{p}_1 \times \vec{E}, \quad (4.111)$$

$$I_2 \dot{\vec{\omega}}_2 + \frac{1}{\tau_2} \vec{\omega}_2 = \vec{p}_2 \times \vec{E}, \quad (4.112)$$

$$I_3 \dot{\vec{\omega}}_3 + \frac{1}{\tau_3} \vec{\omega}_3 = \vec{p}_3 \times \vec{E}, \quad (4.113)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \sum_{j \neq i}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(3 \frac{\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \vec{r}_{ij} - \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{p}_j \right). \quad (4.114)$$

Die Summe läuft über alle Volumenelemente j außer i , wobei M die Anzahl aller Volumenelemente ist. Bei der tatsächlichen Implementierung wird hier ein Cutoff-Radius verwendet werden, da die Wechselwirkung besonders für benachbarte Volumenelemente relevant ist und mit \vec{r}^3 schnell abfällt sowie durch andere Dipole abgeschirmt wird. \vec{p}_j beschreibt die Polarisation in einem Volumenelement j , d.h. die Summe aller Einzelpolarisationen der Spezies in der Zelle gewichtet mit deren Konzentration. r_{ij} ist der Abstand zwischen den Volumenelementen i und j . Die restlichen verwendeten Größen wurden bereits vorgestellt. Die Materialkonstanten dieses Modells sind dann die Geschwindigkeitskonstanten ohne Kopplung $k_{1,2,0}, k_{1,2,0}, k_{12,3,0}, k_{3,12,0}, k_{1,3,0}, k_{3,1,0}$, der Kopplungsparameter von Dipolstellung und Reaktionsraten a , die Gleichgewichtspolarisationen in einer Volumeneinheit $p_{eq,k}$, die Polarisierbarkeiten der jeweiligen Stoffe α_k , die zusammen mit der Konzentration des jeweiligen Stoffes die dielektrische Permittivität ϵ_r ergeben und die Relaxationszeiten der Polarisation und Rotation τ_k , sowie die Trägheitsmomente I_k .

Bevor wir zur Simulation und Auswertung gelangen, sollten noch ein paar allgemeine Bemerkungen zu diesem Modell gemacht werden. So unterscheidet sich dieses Modell von den zuvor vorgestellten besonders dadurch, dass es nicht zulässig ist, eine Volumeneinheit beliebig groß zu fassen. Es würde sich dann die Frage stellen, wie ein von null verschiedenes Dipolmoment im Gleichgewicht zu begründen wäre, da dies in Fluiden nicht plausibel ist. Das gegenseitige Wegheben von vielen Dipolen zu einer verschwindenden Gesamtpolarisation muss auch in unserem Modell beobachtbar sein, wenn man eine sehr große Zahl an Zellen betrachtet. Wir sind also auf einer Mesoskala gelandet, auf der die Vorgehensweise, mit der wir unser Modell aufbauen noch mit CIT begründbar bleibt und obwohl die Orientierung der Moleküle in einer Zelle nicht zu einem Verschwinden des Dipolmoments einer Zelle führen, gilt trotzdem die lokale thermodynamische Gleichgewichtshypothese für eine Zelle. Wir haben die Rotation mit derselben Vorgehensweise wie die Polarisation, im Sinne der CIT, eingeführt und können dem Gleichgewicht eine Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ und ein Drehmoment \vec{M}_{eq} zuordnen.

4.5.1 Simulation und Ergebnisse

Wir haben das Gleichungssystem, welches durch die Simulation gelöst wird, bereits komplett gesehen, siehe 4.114. Neu gegenüber den vorherigen Simulationen ist sowohl die Rotation, als auch die Wechselwirkung zwischen den Dipolen. Beides macht nur mit dem jeweils anderen Baustein Sinn, die Implikationen sind aber ganz verschieden. Zuvor hatten wir nur mit der Diffusion eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Zellen, das angelegte elektrische Feld von außen hat sich nur einseitig ausgewirkt. Die Diffusion führt auch nur zu einer Wechselwirkung zwischen benachbarten Zellen, da wir keine langreichweitige Diffusion vorgesehen haben. Das Drehmoment eines Punktdipols auf einen anderen hingegen ist ein langreichweitiges Moment, was dazu führt, dass jede Zelle mit jeder kommuniziert. Da der Rechenaufwand quadratisch mit der Anzahl der Zellen wächst, ist es naheliegend diesen durch einen Cutoff zu beschränken. Wir haben in aller Regel einen Cutoff von 3 gewählt, d.h. die nächsten drei Nachbarn werden noch berücksichtigt. Wenn die Kantenlänge einer Zelle dx ist, dann ist die Reichweite der Wechselwirkung $3dx$. Der erste Dipol, den wir dann vernachlässigen, hat aufgrund der r^3 -Abhängigkeit der Wechselwirkung eine 81-mal kleinere Auswirkung. Man muss aber auch bedenken, dass in drei Dimensionen die Anzahl der wechselwirkenden Dipole mit der Kugeloberfläche wächst, also r^2 -abhängig. Wir werden ein Beispiel zum Einfluss der Cutoffs präsentieren, aber hier muss betont werden, dass es sich bei der Wahl von 3 nicht um einen durch Vergleich mit Experimenten bestätigten Wert handelt, sondern um einen Wert, mit dem die Simulationen hinreichend schnell durchgeführt werden konnten, um die verschiedenen Materialien zu beobachten. Insgesamt handelt es sich bei diesem Modell um eines, das hier nur qualitativ vorgestellt wird. Wir werden daher nur qualitative Ergebnisse vorstellen. Die Rotation bringt ein interessantes neues Element in die Simulation, da nun auch eine mechanische Bilanzgleichung, die Drehimpulsbilanz beachtet werden muss. Trotzdem wirkt sie sich insbesondere auf die Polarisation aus, da die Moleküle, d.h. auch deren Dipole gedreht werden. Dipole können dann nicht nur durch Verschiebungspolarisation ihr Dipolmoment anpassen, sondern auch durch Orientierungspolarisation. Hier muss man aufpassen, dass die Rotationsgeschwindigkeiten nicht zu hoch werden, da die Simulation unphysikalisch wird, wenn innerhalb eines Zeitschritts der Dipol einer Zelle eine sehr starke Drehung erfährt. Alle Größen der Simulation sind dimensionslos, wie man bereits am Cutoff und den Kantenlängen sehen konnte, die Materialparameter werden auch dimensionslos definiert. Um einen Bezug zu experimentellen Dimensionen herstellen zu können, ist es nötig, zuerst die Materialparameter dimensionsbehaftet zu bestimmen. Als Anfangsbedingungen wurden zufällige Rotationen von Dipolmomenten in der Nähe des Gleichgewichtspolarisation und Konzentrationen in der Nähe der Gleichgewichtskonzentrationen gewählt. Ferner wurde die Simulation in zwei und in drei Dimensio-

nen programmiert. Wir werden im Folgenden aber nur Ergebnisse der zweidimensionalen Simulation vorstellen. Wir haben dazu verschiedene Materialien definiert und beginnen mit dem einfachsten

$$\text{simple : } \left\{ \begin{array}{lll} k_{1,2,0} = 0 & k_{12,3,0} = 0 & k_{1,3,0} = 0 \\ k_{2,1,0} = 0 & k_{3,12,0} = 0 & k_{3,1,0} = 0 \\ P_{eq,1} = 0 & P_{eq,2} = 0 & P_{eq,3} = 0 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 2 & \alpha_3 = 3 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 1 & \tau_3 = 1 \\ I_1 = 10 & I_2 = 10 & I_3 = 10 \\ a = 0 \end{array} \right\}. \quad (4.115)$$

Wie zuvor auch, beschreibt das simple-Material ein möglichst einfaches Material, das als Referenz dienen soll, welches Verhalten beobachtet werden kann, wenn alle komplexeren Mechanismen deaktiviert sind. Deshalb sind hier alle Reaktionskoeffizienten null und die Trägheitsmomente sowie Relaxationszeiten für alle Spezies gleich. Lediglich die Polarisierbarkeiten α unterscheiden sich, allerdings genau in den Verhältnissen der Monomere, aus denen die jeweiligen Spezies zusammengesetzt sind. Die Simulation wurde mit den Umgebungsparametern $\epsilon_0 = 1$, $dx = 1$, $dt = 0.1$ durchgeführt, das angelegte elektrische Feld hat eine Periodendauer von 100 Schritten und eine Stärke von 0.1. Wie zuvor sind alle Größen dimensionslos und die Randbedingungen periodisch. In Abb. 4.4 sind vier Konfigurationen der Polarisationen aller Zellen einer Simulation zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass sich bereits nach einer Schwingungsperiode ein homogener Zustand einstellt. Zwischendrin verschwinden die Polarisationen fast vollständig und bauen sich dann parallel zum angelegten E-Feld wieder auf. Auch wenn die Dipole miteinander interagieren und sich aneinander ausrichten, so klingt die zufällige Anfangsverteilung vor allem durch die Auswirkung des elektrischen Felds ab. Dadurch dass die Polarisationen der Zellen erst gestreckt, dann auf null relaxiert und dann wieder in die andere Richtung gestreckt werden, ist von der Startkonfiguration schon nach einer Periode nur noch ein winziger Anteil übrig. Das nächstkomplexere Material besitzt eine endliche Polarisierung im Gleichgewicht, d.h. $P_{eq,k} > 0$. Dadurch ist die Auswirkung eines elektrischen Felds auf das Material vor allem das ausgeübte Drehmoment und weniger die hervorgerufene Relaxation. Das hängt aber besonders davon ab, wie groß die Gleichgewichtspolarisation ist. Wenn diese sehr klein ist und die Polarisierbarkeit im Verhältnis groß, dann dominiert trotzdem die Relaxation und nicht die Rotationsgeschwindigkeit durch das vom E-Feld erzeugte Drehmoment. Wir wollen hier aber besonders Beispiele anschauen, bei denen das E-Feld eher schwach ist. Mit $P_{eq,k} = 1$ für alle drei Spezies ist ein Wert gewählt, bei dem das E-Feld die meisten Dipole noch gegen die Nachbarn drehen kann, aber nicht signifikant in der Länge verändern.

$$\text{simple with Peq : } \left\{ \begin{array}{lll} k_{1,2,0} = 0 & k_{12,3,0} = 0 & k_{1,3,0} = 0 \\ k_{2,1,0} = 0 & k_{3,12,0} = 0 & k_{3,1,0} = 0 \\ P_{eq,1} = 1 & P_{eq,2} = 1 & P_{eq,3} = 1 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 2 & \alpha_3 = 3 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 1 & \tau_3 = 1 \\ I_1 = 10 & I_2 = 10 & I_3 = 10 \\ a = 0 \end{array} \right\} \quad (4.116)$$

Wir haben einige Simulationen mit diesem Material durchgeführt und wollen hier insbesondere zwei Beispiele vorstellen. In Abb. 4.5 sieht man Konfigurationen zu einem relativ frühen Zeitpunkt. Im Vergleich zum simple-Material sind 2000 Schritte zwar sehr viel, da dort bereits nach 100 Schritten ein periodischer Zustand erreicht wird, aber für das simple-with-Peq-Material bauen sich die zufälligen Anfangsstrukturen erst nach einigen Perioden ab. Daher sieht man hier nach 20 Perioden das Herausbilden von drei verschiedenen Strukturen. Man kann diese drei Strukturen besser nach 4000 Schritten identifizieren. Eine Struktur besteht aus Dipolen, die von Reihe zu Reihe alternierend in positive und negative

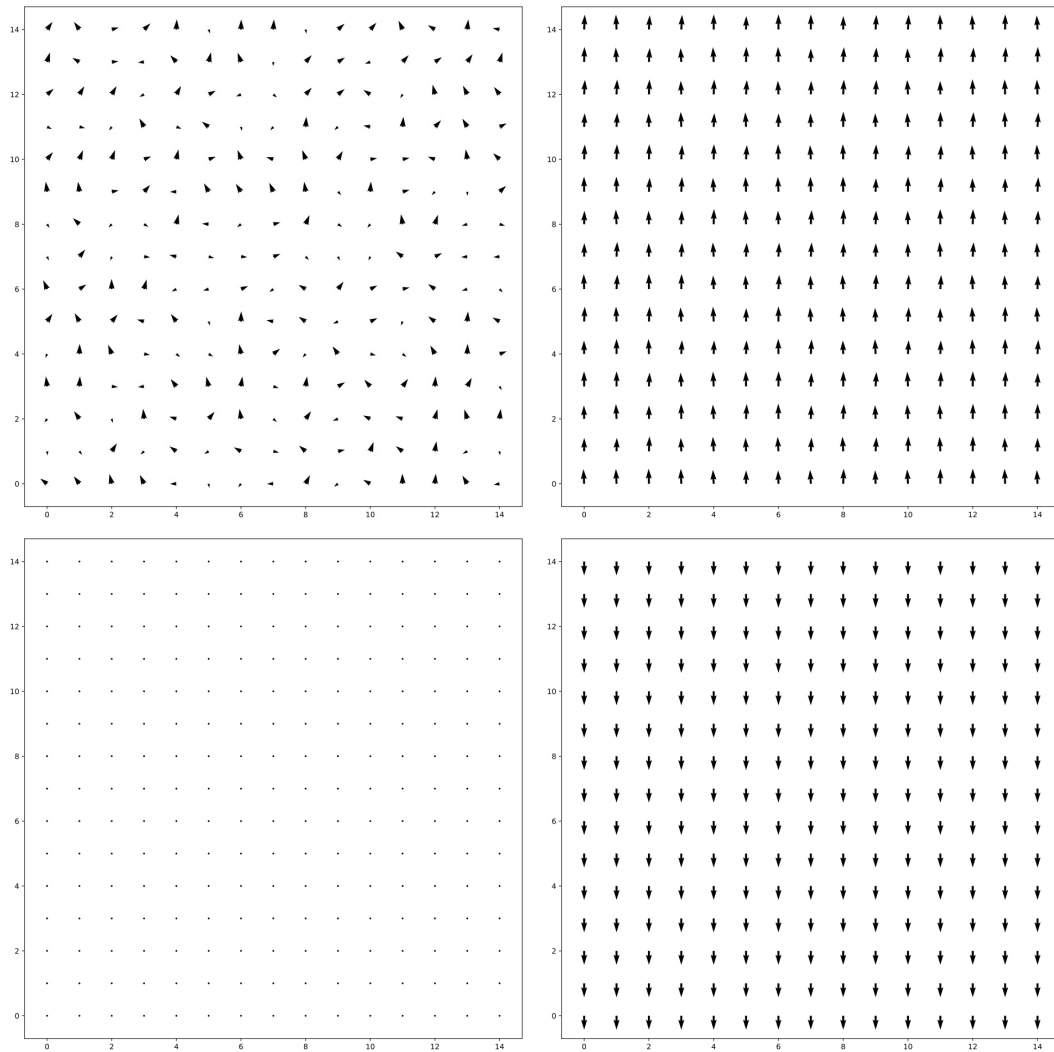


Abbildung 4.4.: Das simple-Material ist zu vier verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Links oben ist die Polarisation der Zellen nach 10 Schritten zu sehen, rechts oben nach 30 Schritten, links unten nach 60 und rechts unten nach 90 Schritten. Die Achsenbeschriftungen geben die Zellenindizes in x- und y-Richtung an, wobei x horizontal und y vertikal verläuft.

x-Richtung zeigen, vor allem in der linken Hälfte zu sehen, wir nennen sie horizontal angeordnete Dipole. Eine andere Struktur besteht aus Dipolen, die spaltenweise alternierend in positive und negative y-Richtung zeigen, vor allem oben rechts zu sehen, wir nennen sie vertikal orientierte Dipole. Getrennt werden diese beiden Strukturen von Dipolen die ringförmig angeordnet sind. Man kann daran erkennen, dass alle Strukturen die Dipole so anordnen, dass das resultierende Dipolmoment vieler Zellen gering wird. Außerdem sieht man, dass sich die Strukturen immer klarer voneinander abgrenzen, je mehr die Zeit voranschreitet. Die kreisförmige Struktur der vertikal angeordneten Dipole wächst, bis sie dann nach 10.000 Schritten über die periodischen Randbedingungen hinauswächst und sich selbst auf der anderen Seite trifft. Im Verlauf dieser Ausbreitung bilden weiterhin die ringförmigen Dipole eine Abgrenzung gegen die horizontal orientierten Dipole. Im Verlauf einer Schwingungsperiode des E-Felds reagieren die horizontal orientierten Dipole indem sie dem Feld in y-Richtung folgen und dann wieder zur horizontalen Anordnung zurückkehren, kurz nachdem das Feld den Nulldurchgang hat. Die vertikal orientierten Dipole hingegen reagieren viel schwächer auf das Feld, so wird meist nur jede zweite Spalte leicht in x-Richtung ausgelenkt, während das Feld alterniert. Die ringförmige Struktur reagiert auch nicht besonders stark, verändert aber durchaus die Form von einem Kreis zu einem Oval. Man kann sich nun fragen,

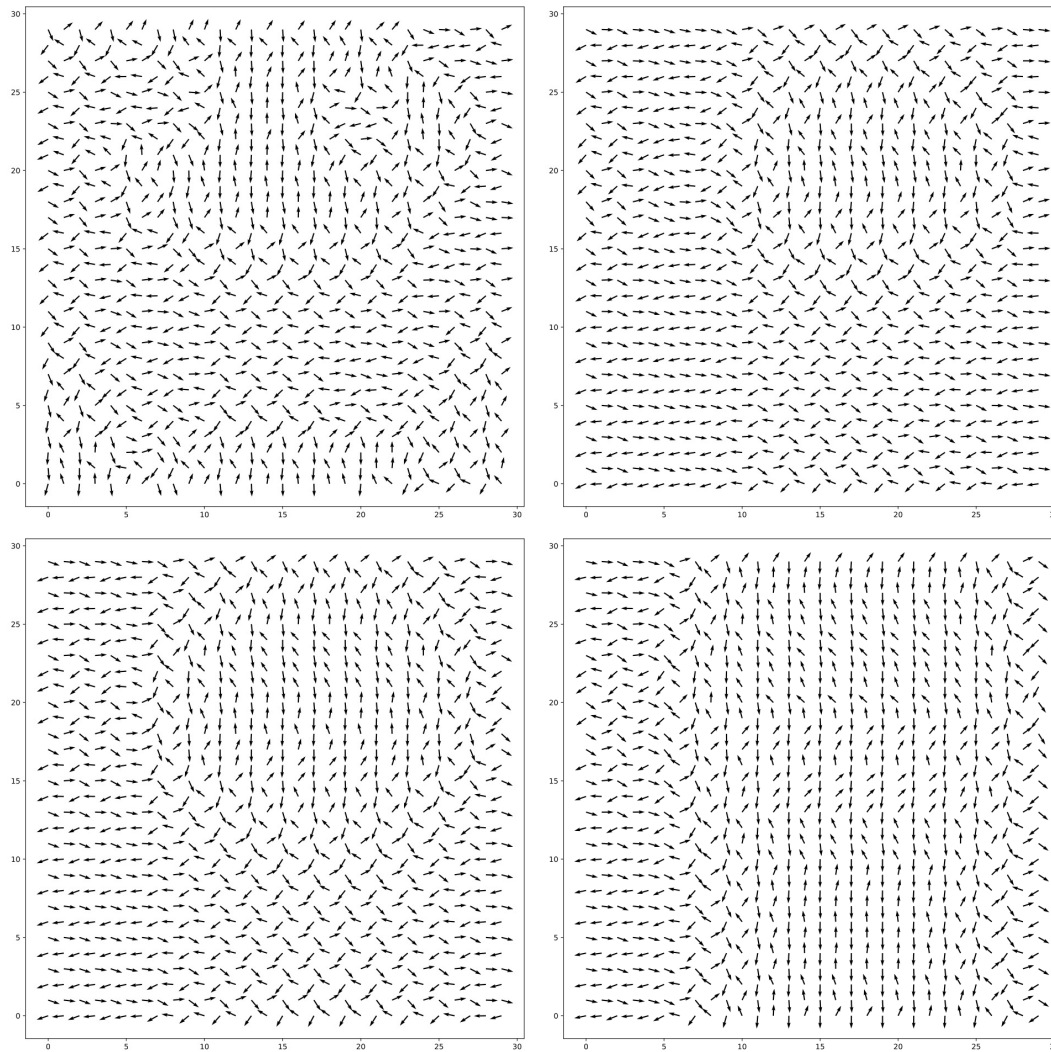


Abbildung 4.5.: Das simple-with-peq-Material ist zu vier verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Links oben ist die Polarisation der Zellen nach 2.000 Schritten zu sehen, rechts oben nach 4.000 Schritten, links unten nach 8.000 und rechts unten nach 10.000 Schritten. Die Achsenbeschriftungen geben die Zellenindizes in x- und y-Richtung an, wobei x horizontal und y vertikal verläuft.

was im weiteren Verlauf der Simulation passiert, d.h. welche Struktur sich durchsetzt und ob man das generell beobachtet oder abhängig von den Anfangsbedingungen ist. Bei diesem konkreten Beispiel ist es so, dass die vertikale Struktur sich zuerst durchsetzt, aber nie homogen wird. Man kann bereits bei der Konfiguration nach 10.000 Schritten erkennen, dass manche Bereiche deutlich mehr vom äußeren Feld ausgelenkt werden als andere, insbesondere in der Mitte der vertikalen orientierten Dipole ist dies zu sehen. Diese Bereiche laufen dann in vertikaler Richtung wellenartig durch die Konfiguration und klappen immer mal wieder um in eine ringförmige Struktur, die dann aber wieder zur vertikalen Orientierung zurückkehrt. Nach 58.000 Schritten bildet sich nochmal kurz eine horizontale Struktur aus, die aber nach 62.000 Schritten schon nicht mehr zu sehen ist. Insgesamt durchlief die Simulation 360.000 Schritte und die Wellen von ringförmigen Strukturen die durch die dominierende vertikale Orientierung läuft sind bis dahin nicht abgeebbt. In Abb. 4.6 ist das Langzeitverhalten einer anderen Startkonfiguration dargestellt. In dieser Simulation hat sich bereits nach 6.000 Schritten ein homogenes Gebiet einer ringförmigen Struktur herausgebildet, die schon nach 8.000 Schritten von einer vertikalen homogenen Struktur abgelöst wird. Durch diese laufen dann wieder Wellen von ringförmigen Strukturen, bis nach

44.000 Schritten wieder eine ringförmige Struktur homogen vorliegt. Diese beginnt dann ab Zeitschritt 60.000 in eine vertikale Orientierung überzugehen. Ab diesem Zeitpunkt ist der Vorgang in Abb. 4.6 zu sehen. Nach 150.000 Schritten hat sich wieder die ringförmige Struktur global eingestellt, um dann nach 200.000 Schritten wieder von der vertikalen abgelöst zu werden. Es ist bemerkenswert, dass in der vorherigen Simulation von Schritt 24.000 bis 360.000 die vertikale Struktur dominiert hat und durchgehend von Wellen ringförmiger Strukturen durchzogen wurde, wohingegen die zuletzt vorgestellte Konfiguration mehrmals zwischen einer global ringförmigen und global vertikalen Anordnung wechselt.

Wir wollen nun auch chemische Reaktionen einschalten und definieren dazu das monoalcohol-Material

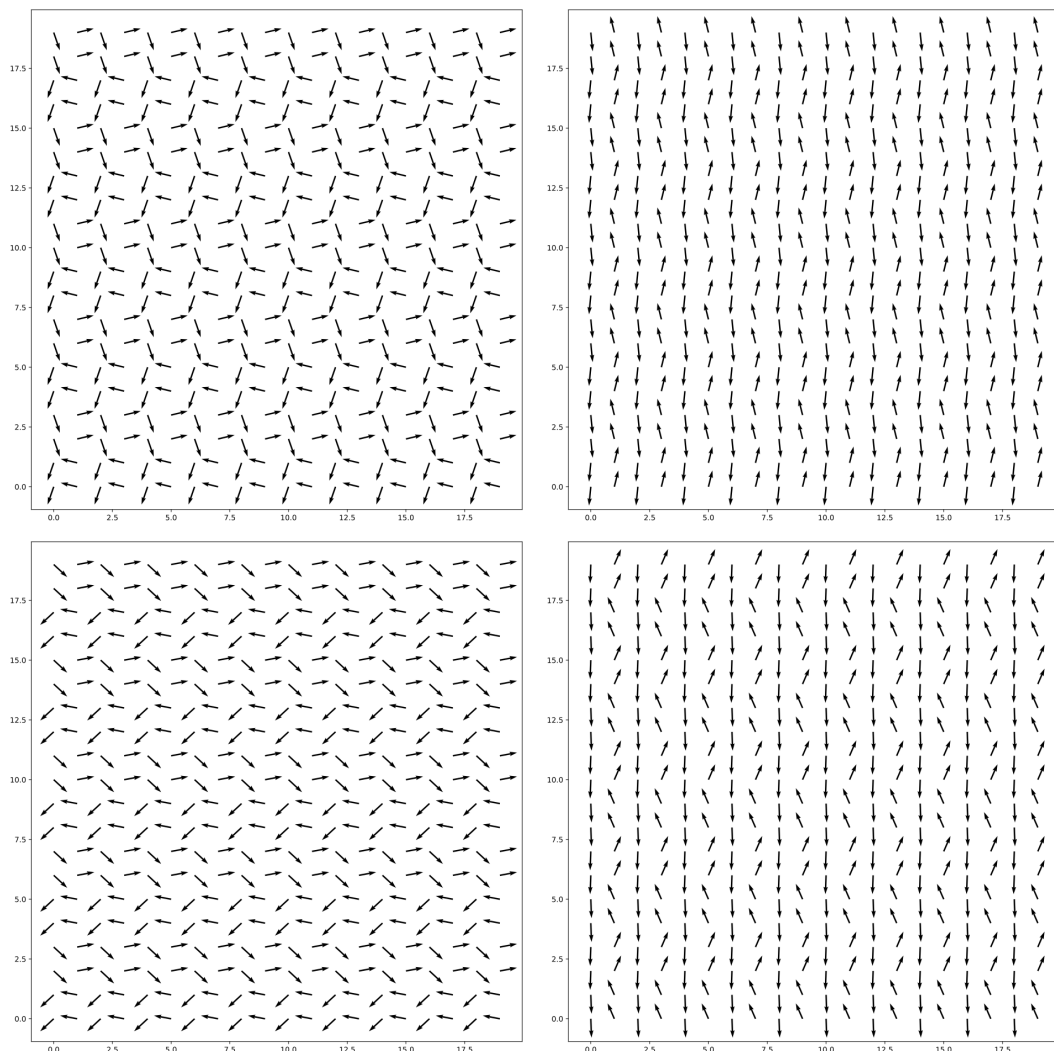


Abbildung 4.6.: Das simple-with-peq-Material ist zu vier verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Links oben ist die Polarisation der Zellen nach 60.000 Schritten zu sehen, rechts oben nach 80.000 Schritten, links unten nach 150.000 und rechts unten nach 200.000 Schritten. Die Achsenbeschriftungen geben die Zellenindizes in x- und y-Richtung an.

$$\text{monoalcohol : } \left\{ \begin{array}{lll} k_{1.2,0} = 0.004 & k_{12.3,0} = 0.004 & k_{1.3,0} = 0.004 \\ k_{2.1,0} = 0.5 & k_{3.12,0} = 0.5 & k_{3.1,0} = 0.5 \\ P_{eq,1} = 1 & P_{eq,2} = 1 & P_{eq,3} = 1 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 3 & \alpha_3 = 5 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 4 & \tau_3 = 16 \\ I_1 = 1 & I_2 = 2 & I_3 = 3 \\ a = 0.3 \end{array} \right\}, \quad (4.117)$$

bei dem die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion k so gewählt wurden, dass überwiegend Spezies 1 vorliegt und Spezies 3 die geringste Konzentration aufweist. Außerdem wurde die Feldabhängigkeit der Reaktion a so gewählt, dass die Konzentrationen der Stoffe für Spezies 1 zwischen 65% und 90% schwankt, für B zwischen 6% und 20%, sowie für C zwischen 0.3% und 10%. Damit sich die Stoffe auch in ihrem Verhalten unterscheiden und die Reaktionen somit einen Einfluss haben können, wurden sowohl die Polarisierbarkeiten, die Relaxationszeiten als auch das Trägheitsmoment mit steigenden Monomeren jeweils erhöht. Trägheitsmoment und Polarisierbarkeit steigen linear, wohingegen die Relaxationszeiten quadratisch mit der Anzahl der Monomere steigen. Dahinter steckt die Annahme, dass sich lange verkettete Moleküle besonders schlecht in einem viskosen Umfeld drehen können. Wir werden aber später sehen, dass diese Annahmen nicht notwendig sind für das qualitativ beobachtete Verhalten. Die Gleichgewichtspolarisation P_{eq} wurde hingegen für alle Spezies auf denselben Wert gesetzt. Diese Annahme ist nicht naheliegend für das zugrunde liegende molekulare Bild, wir werden diese Werte später noch variieren und wollen den Unterschied diesbezüglich herausarbeiten. Das Verhalten des monoalcohol-Materials ist zu Beginn ähnlich dem bereits vorgestellten Material mit konstanter Gleichgewichtspolarisation, nach einiger Zeit bilden sich aber Strukturen heraus, die auch wenn man sehr lange Zeiträume betrachtet, nicht verschwinden. Dargestellt ist dies in Abb. 4.7, die drei solcher Strukturen zeigt. Links oben, rechts oben und am oberen und unteren Rand über die periodischen Randbedingungen hinaus in der Mitte sind jeweils einige Dipole zu sehen, die nicht der Orientierung der anderen Dipole folgen. Sie verändern zwar ihre Anordnung im Verlauf einer Schwingungsperiode, kehren aber immer wieder zur ursprünglichen Anordnung zurück. So ist dort ein Zustand nach 400.000 Schritten und drei Zustände nach über 2 Millionen Schritten gezeigt und die Strukturen befinden sich noch in identischer Form an derselben Stelle. Man könnte sogar den Verlauf einer Schwingungsperiode des äußeren Felds abwechselnd mit Bildern aus dem einen und dem anderen Zeitraum wählen und würde keinen Unterschied feststellen. Zwischen den dargestellten Zeiträumen liegen 16.000 Perioden des E-Feldes, bei denen die Strukturen sich nur innerhalb einer Periode wesentlich verändert haben. Die nächste interessante Frage ist, ob sich diese Strukturen immer ausprägen, ob sie immer diese Form haben und wie häufig diese zu finden sind. So ist es auch möglich, eine ausschließlich homogene Struktur von reihenweise alternierenden Orientierungen zu erhalten, die wir bereits gesehen haben. In allen beobachteten Simulationen haben sich diese innerhalb der ersten 100 Perioden ausgeprägt, allerdings nur in Simulationen mit 15 Zellen pro Raumrichtung. Bei 20 bis 30 Zellen hat jede Simulation stabile Inhomogenitäten ausgebildet. Das prinzipielle Aussehen dieser Strukturen lässt sich auf den Abbildungen 4.7 und 4.8 sehr gut erkennen. Dabei ist eine Reihe von parallel angeordneten Dipolen im Zentrum, die immer in Richtung des angelegten E-Feldes zeigen, hier die y-Achse. Umgeben sind diese Dipole von weniger geordneten Dipolen, die nur eine dünne Übergangsschicht von ein bis zwei Dipolen in den homogenen Bereich bilden. Die parallelen Dipole im Zentrum reagieren nur sehr schwach auf die Änderung des E-Feldes während einer Schwingungsperiode, wohingegen die Dipole im Übergangsbereich stark rotieren, während sich das E-Feld ändert. Insbesondere in Abbildung 4.8 lässt sich gut erkennen, wie häufig solche Strukturen auftreten. Wir haben allerdings nicht besonders viele solcher Simulationen beobachten können, da insbesondere die Simulationen mit vielen

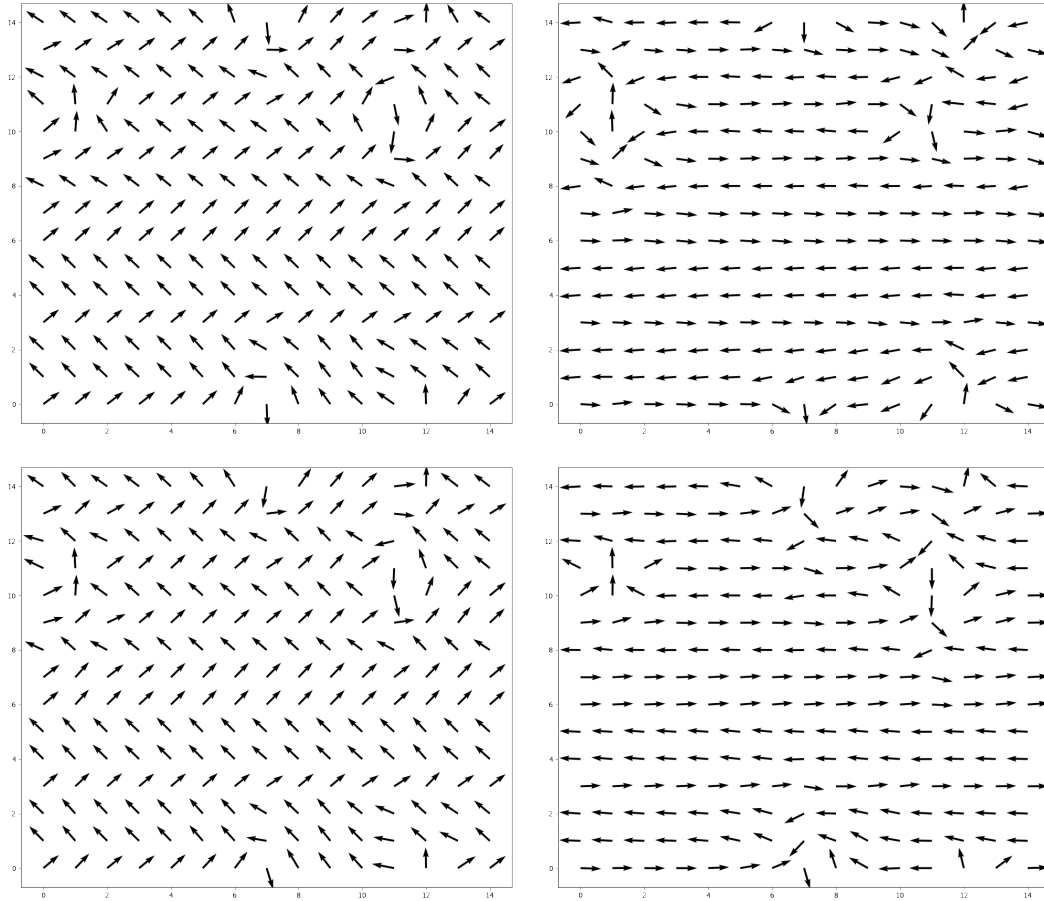


Abbildung 4.7.: Hier ist eine besonders lange Simulation des monoalcohol-Materials vorgestellt. Links oben ist die Simulation nach 419.550 Zeitschritten dargestellt. Die drei Folgenden Bilder zeigen eine halbe Schwingungsperiode des äußeren Feldes nach 2.180.000 Schritten.

Zellen sehr lange dauern, bis sich ein stationärer Zustand ausgebildet hat. Zum Vergleich wollen wir noch ein Material betrachten, bei dem sich die Spezies nicht unterscheiden, außer in der Polarisierbarkeit

$$\text{monoalcohol same viscosity : } \left\{ \begin{array}{lll} k_{1,2,0} = 0.004 & k_{12,3,0} = 0.004 & k_{1,3,0} = 0.004 \\ k_{2,1,0} = 0.5 & k_{3,12,0} = 0.5 & k_{3,1,0} = 0.5 \\ P_{eq,1} = 0.5 & P_{eq,2} = 1.0 & P_{eq,3} = 2.0 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 3 & \alpha_3 = 5 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 1 & \tau_3 = 1 \\ I_1 = 1 & I_2 = 1 & I_3 = 1 \\ a = 0.3 \end{array} \right\}. \quad (4.118)$$

Die Reaktionen zwischen den Spezies sind gleich geblieben, aber jede Spezies unterscheidet sich jetzt nur noch zur anderen durch die Polarisierbarkeit α . In Abb. 4.9 haben wir nur ein Beispiel dargestellt, da sich weiterhin die bereits beobachteten Strukturen erkennen lassen. Es scheint so, dass die Häufigkeit der stabilen inhomogenen Strukturen abgenommen hat, aber dies lässt sich nur mit weiteren Simulationen sicher entscheiden. Außerdem dargestellt ist dort der Einfluss einer größeren Reichweite der Dipolfelder auf benachbarte Dipole. Betreffend der Auswirkung einer größeren Reichweite lässt sich feststellen, dass die inhomogenen Strukturen weiterhin bestehen und sogar größer oder zahlreicher werden. Um den Unterschied aber klarer herauszuarbeiten sind deutlich mehr Simulationen nötig. Im Folgenden wollen wir ein Material betrachten, das wir bereits angekündigt haben, es unterschei-

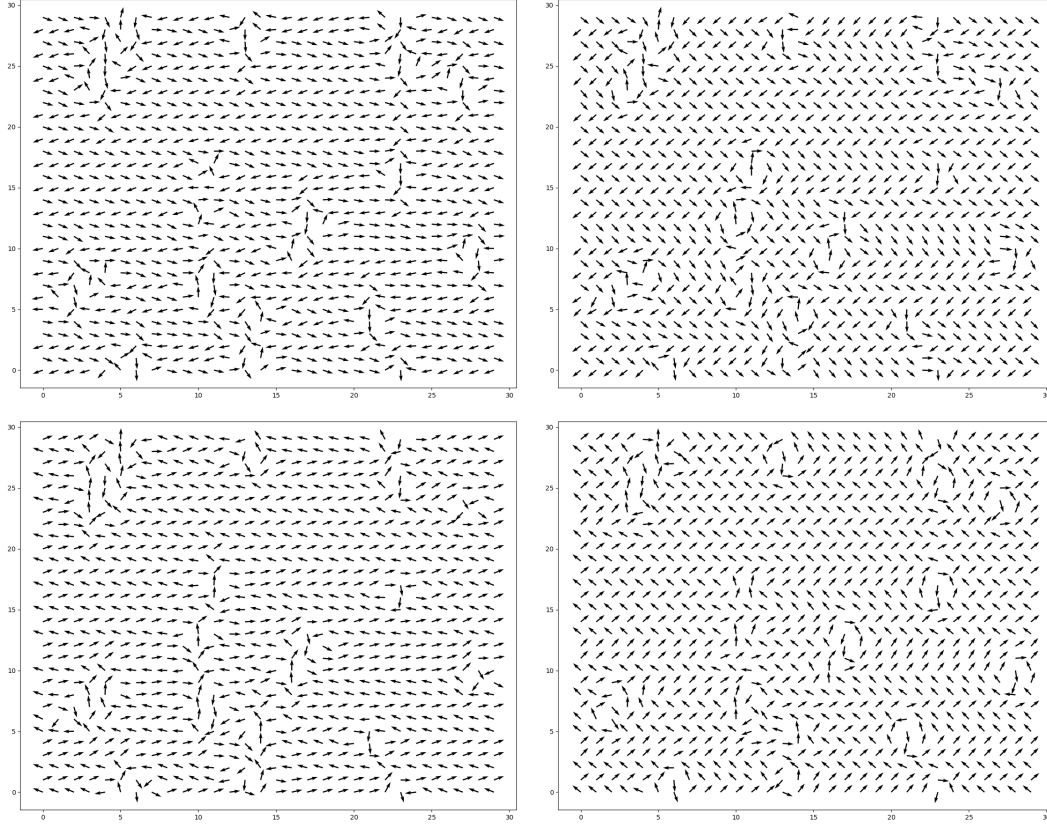


Abbildung 4.8.: Für das monoalcohol-Material ist hier eine besonders große Simulation vorgestellt. 30x30 Zellen wurden für 486.000 Schritte simuliert und dann eine Schwingungsperiode des äußeren Felds dargestellt. Daher liegen zwischen jedem Bild 25 Schritte, so dass alle vier Bilder eine Schwingungsperiode von 100 Schritten abdecken.

det sich zum monoalcohol-Material ausschließlich dadurch, dass die verschiedenen Spezies jetzt auch verschiedene Gleichgewichtspolarisationen P_{eq} aufweisen

$$\text{monoalcohol peqd : } \left\{ \begin{array}{lll} k_{1.2,0} = 0.004 & k_{12.3,0} = 0.004 & k_{1.3,0} = 0.004 \\ k_{2.1,0} = 0.5 & k_{3.12,0} = 0.5 & k_{3.1,0} = 0.5 \\ P_{eq,1} = 0.4 & P_{eq,2} = 0.8 & P_{eq,3} = 1.2 \\ \alpha_1 = 1 & \alpha_2 = 3 & \alpha_3 = 5 \\ \tau_1 = 1 & \tau_2 = 4 & \tau_3 = 16 \\ I_1 = 1 & I_2 = 2 & I_3 = 3 \\ a = 0.3 \end{array} \right\}. \quad (4.119)$$

Bisher haben wir nur die Orientierung und Länge der Dipole betrachtet, aber die Konzentrationen der Spezies ignoriert. Um besser zu verstehen, was die stabilen Inhomogenitäten ausmacht, ist es sicher sinnvoll auch die Konzentrationen zu betrachten. Dazu haben wir in Abb. 4.10 die Dipole eingefärbt, so dass gelb die höchsten Konzentrationen für die Spezies 3 aller Zellen und violett die geringste Konzentration derselben Spezies indiziert. Da die Massenerhaltung gilt, bedeutet dies auch automatisch, dass die Spezies 1 und 2 entsprechend seltener sind. Wir haben uns für Spezies 3 entschieden, da sich dort der Unterschied am größten auswirkt. Insgesamt sinkt aber dadurch die Gleichgewichtspolarisation, was man auch an den kleineren Dipolen in Abb. 4.10 erkennen kann. Größere Werte für P_{eq} führen dazu, dass unphysikalische Reaktionsraten entstehen, d.h. die Hin- oder die Rückreaktion dreht ihre Richtung um. Die Simulation verhindert dies, indem sie die jeweilige Reaktionsrate auf 0 setzt, so

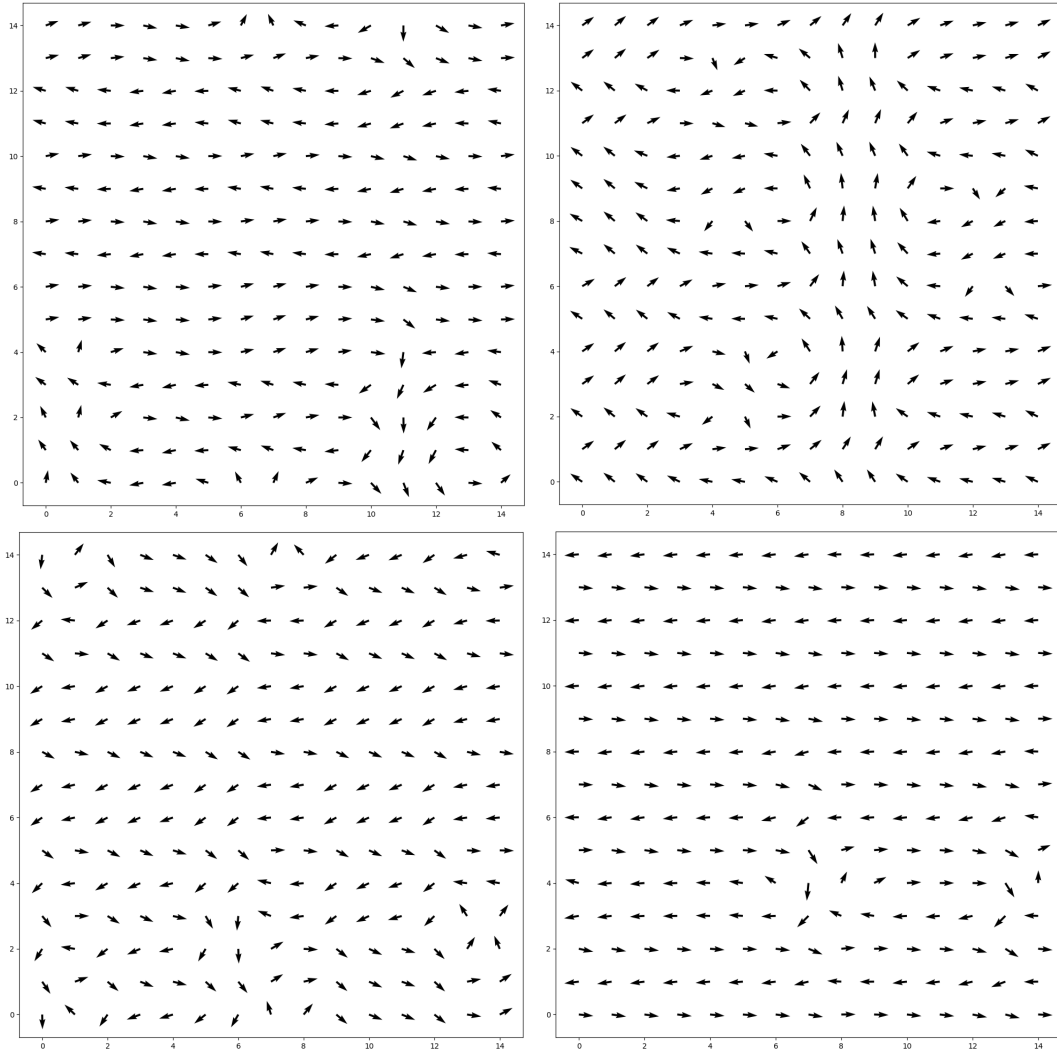


Abbildung 4.9.: Hier sind drei Beispiele abgebildet, um den Einfluss eines größeren Cutoff-Radius zu demonstrieren. Oben sind zwei Konfigurationen, die sich mit einem Cutoff von 5 Nachbarn in jede Richtung ergeben, beide Simulationen wurden von verschiedenen Startkonfigurationen begonnen, links nach 872.478 Schritten, rechts nach 810.640 Schritten. Unten links ist eine Konfiguration mit einem Cutoff-Radius von 7 Nachbarn nach 347.000 Schritten abgebildet. Alle drei Beispiele sind mit dem monoalcohol-Material erzeugt worden. Rechts unten daneben ist das monoalcohol-same-viscosity-Material nach 1.497.879 Schritten abgebildet.

dass nur noch eine der beiden Teilreaktionen einer reversiblen Reaktion stattfindet. Beispielsweise bei $P_{eq,1} = 0.5, P_{eq,2} = 1, P_{eq,3} = 2$ ist die resultierende Gleichgewichtspolarisation immer noch niedriger als die bei der alle $P_{eq} = 1$ sind, aber trotzdem genügt eine lineare Feldabhängigkeit der Reaktionsraten nicht mehr, um den beschriebenen Effekt zu verhindern. Deshalb haben wir die niedrigeren Werte für P_{eq} im monoalcohol-Peqd-Material gewählt. Es zeigt sich bei dem Material mit unterschiedlichen Gleichgewichtspolarisationen P_{eq} , dass sich größere inhomogene Strukturen ausbilden, die insbesondere zwei nebeneinanderliegende Dipole aufweisen, die eine gleichbleibende Orientierung besitzen. Dies ist insbesondere erstaunlich, da wir eine deutlich geringere Gleichgewichtspolarisation im Mittel haben und diese zusammen mit den chemischen Reaktionen notwendig ist, um überhaupt stabile inhomogene Strukturen auszubilden.

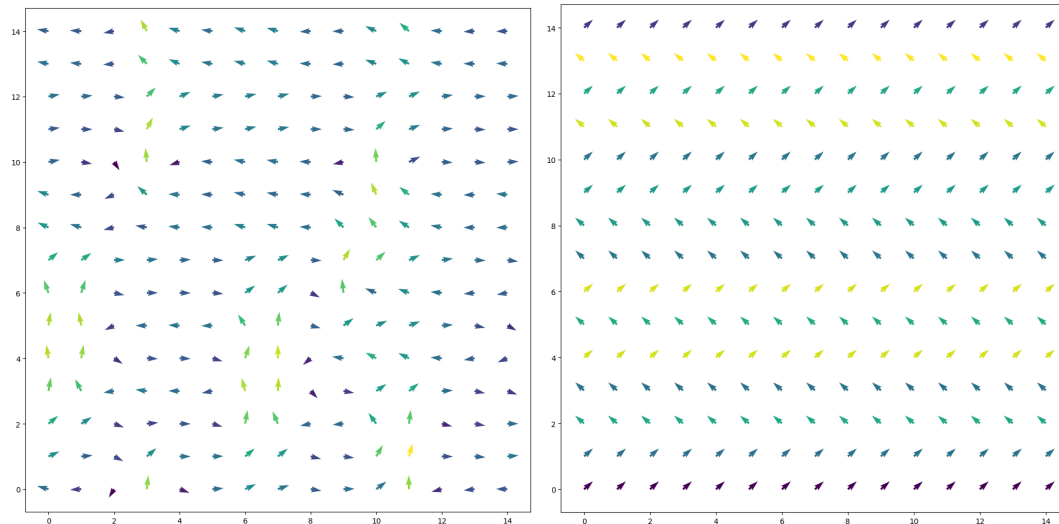


Abbildung 4.10.: Für das monoalcohol-peqd-Material sind hier zwei Beispiele dargestellt. Links ist eine Konfiguration nach xyz Schritten, die wieder inhomogene Strukturen ausgebildet hat und rechts ist eine homogene Konfiguration nach 6551 Schritten. Gelb stellt jeweils die höchste Konzentration der Spezies 3 dar, wohingegen violett die geringste Konzentration ist.

Wenn man den Farbverlauf über eine Periode hinweg betrachtet, dann fällt auf, dass sich die Konzen-

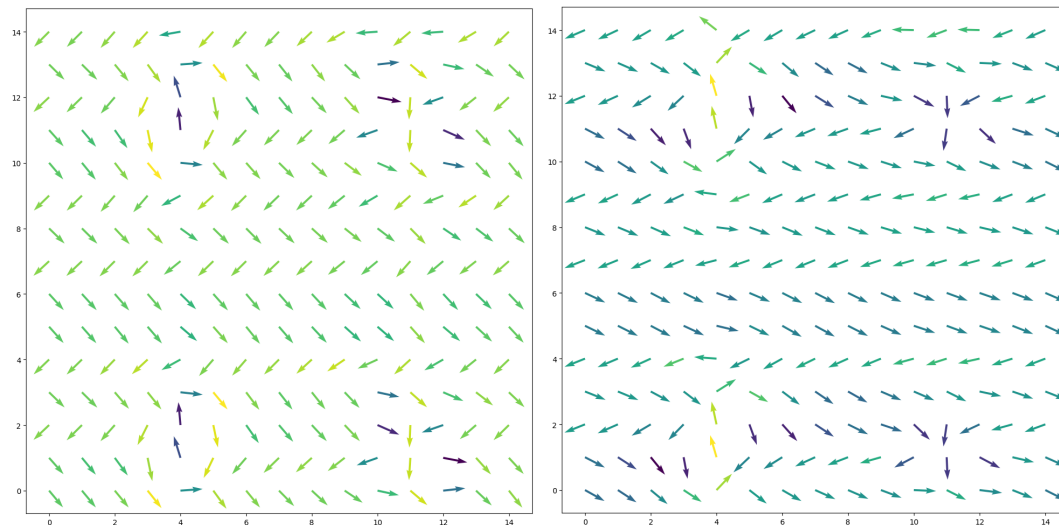


Abbildung 4.11.: Hier ist der Umschlag der Konzentration für das monoalcohol-Material in den Zentren der inhomogenen Strukturen zu sehen. Links ist nach 34.391 Schritten und rechts nach 34.411 Schritten. Gelb stellt jeweils die höchste Konzentration der Spezies 3 dar, wohingegen violett die geringste Konzentration ist.

tration besonders in den inhomogenen Strukturen verändert. Wenn das E-Feld in Richtung der Dipole im Zentrum zeigt, dann liegt ein großer Konzentrationsgradient zwischen den inhomogenen Strukturen und dem Rest vor, so dass Spezies 3 an diesen Stellen besonders hoch konzentriert ist, siehe Abb. 4.11 links. Dreht sich dann das E-Feld in die entgegengesetzte Richtung, so fällt die Konzentration von Spezies 3 immer weiter ab, bis sich wieder ein Konzentrationsgradient in die andere Richtung ausgebildet hat, bei der die Konzentration von Spezies 3 im Zentrum der inhomogenen Strukturen besonders niedrig ist. Trotzdem stellt dies nicht die niedrigste beobachtete Konzentration von Spezies 3 dar, sie ist mit 3%

immer noch höher, als die geringste Konzentration von Spezies 3 beim Nulldurchgang des E-Feldes, die dann auf 1% abfällt. Demgegenüber stehen 10% Konzentrationen wenn das E-Feld maximal ist. Wenn das E-Feld besonders gering ist und die Dipole sich entsprechend ausgerichtet haben, dann ist insgesamt aber die Konzentration der Spezies 3 überall sehr niedrig. Es lässt sich also feststellen, dass diese inhomogenen Strukturen auch auf die Änderung des äußeren Felds reagieren, aber nicht indem sie rotieren und dem Feld folgen, sondern indem die Konzentrationen der Spezies sich so ändern, dass auch die Polarisation sinkt, wenn das E-Feld in entgegen gesetzter Richtung steht, bzw. steigt, wenn das E-Feld in paralleler Ausrichtung anwächst. Insofern verhalten sich diese Strukturen anders als beispielsweise die Turing-Instabilität, bei der die Konzentrationsunterschiede stationär sind.

4.6 Fazit

Wir haben in diesem Kapitel den Debye-Prozess beschrieben und versucht ein Modell für diesen zu entwickeln. Zu Beginn dieser Arbeit wurde bereits geschildert, dass es sehr viele Experimente zu dem Debye-Prozess in einwertigen Alkoholen gibt und auch einige MD-Simulationen, aber keine greifbaren Modelle. Es gibt durchaus qualitative Modelle, die in der Vergangenheit vor allem den Netzwerkcharakter der Wasserstoffbrückenbindungen betont haben und mit dem Transient-Chain-Modell aktuell einen guten Kandidaten bekommen hat, der aber auch nicht im Sinne eines theoretischen Modells überprüfbar ist, da es keine quantitativen Vorhersagen über das Verhalten ermöglicht. Wir haben hier solche Modelle auf Basis einer Kontinuumsmechanik entwickelt, die quantitativ überprüfbar sind. Allerdings zeigt von diesen Modellen nur das Dipol-Reaktions-Polarisations-System (*DRP*) ein Verhalten, aus dem etwas Ähnliches wie der Debye-Prozess erkennbar wäre. Wir müssen uns daher auf das *DRP*-System konzentrieren. Die dort beobachteten Strukturen erinnern durchaus an die beschriebenen transienten Ketten, nur dass diese Strukturen nicht transient sind, sondern dauerhaft bestehen bleiben. Entsprechend konnten wir auch Wellen finden, die durch das System propagieren, die man mit den beschriebenen La-Ola-Wellen in Verbindung bringen könnte. Insbesondere die drei dimensionale Variante sollte untersucht werden, wenn man einen Bezug zu den Experimenten herstellen möchte, da in diesem Fall der Einfluss einer weiteren Dimension enorm sein kann. Auch die Massendiffusion sollte gegebenenfalls eingebaut werden, da sie möglicherweise zu einer Bewegung der Strukturen führen kann. Letztendlich wird es dann auch nötig sein, konkrete Werte für die Parameter aus Experimenten und MD-Simulationen zu bestimmen, um das Modell mit realistischen Materialien auszustatten. Man kann an dieser Stelle auch eine Ähnlichkeit zum Ising-Modell anmerken, das auch die Entstehung von einigen heterogenen Strukturen erklären kann, dort wird allerdings Magnetismus erklärt, indem die quantenmechanische Austauschwechselwirkung in diskreten Zellen simuliert wird.

5 Zusammenhang zwischen Teilchenphysik und Kontinuumsphysik

5.1 Überführung der Observablen

Wir haben im Verlauf dieser Arbeit zwei verschiedene Domänen der Physik dargestellt. Die beiden Domänen sind in vielen Aspekten verschieden, können aber in weiten Bereichen dieselben Systeme beschreiben. Als konkretes Beispiel haben wir das Verhalten der einwertigen Alkohole präsentiert, die sowohl mit MD-Simulationen als auch mit Kontinuumsmechanik behandelt werden können. Die entscheidende Frage, die sich hier aufdrängt ist, wie man die Ergebnisse oder die Betriebsparameter in die jeweils andere Domäne übersetzen kann. Zu den Ergebnissen haben wir bereits einige Worte verloren und festgestellt, dass man sich bei der Auswertung in die Begriffswelt der Kontinuumsmechanik begibt und in den meisten Fällen keine Teilcheneigenschaften abliest, sondern thermodynamische Größen, wie Dichte, Druck, Temperatur, Diffusionskoeffizienten oder Paarverteilungsfunktionen. Für diesen Übergang haben wir die Bedeutung des Fluktuations-Dissipations-Theorems hervorgehoben, welches die Fluktuationen, die in der mikroskopischen Physik gut zugänglich sind, mit der Dissipation, die in der Kontinuumsmechanik gut zugänglich ist, verknüpft. Wenn wir uns weiter fragen, welcher Unterschied der beiden Domänen die direkte Übertragung schwierig macht, dann ist das die unterschiedliche Festlegung, was die elementaren Bausteine der Physik sind. Die mikroskopische Physik sieht hier Teilchen vor, deren Wechselwirkungen von einem Hamiltonian beschrieben werden, während die Kontinuumsphysik Volumeneinheiten betrachtet, in denen Prozesse ablaufen, denen bestimmte Bilanzgleichungen zugrunde liegen. Dementsprechend findet bei der Auswertung der MD-Simulationen auch ein Übergang vom Teilchenverhalten, d.h. der Trajektorien der Atome, zu volumenbezogenen Größen statt. Wir nennen diesen Vorgang Volumenmittelung

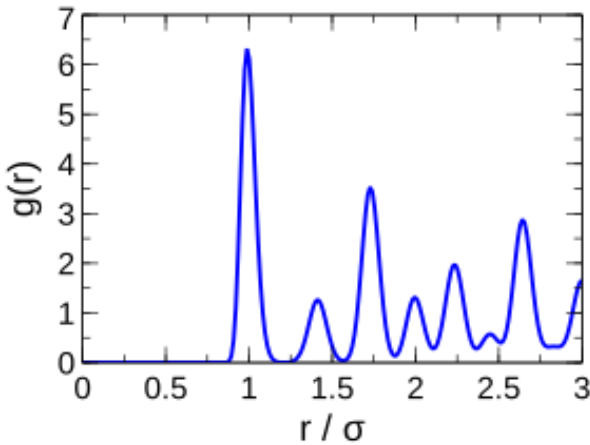


Abbildung 5.1.: Das Bild zeigt die Paarverteilungsfunktion von festem Argon bei 50K. Auf der Abszisse sind die radialen Abstände aufgetragen und auf der Ordinate die relative Häufigkeit $g(r)$ dort ein anderes Atom anzu treffen. Bildquelle[82]

$$\int_{\delta V} a(\vec{r}) dV = \left\langle \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) A(\vec{r}) \right\rangle. \quad (5.1)$$

Wobei $a(\vec{r})$ und $A(\vec{r})$ beliebige physikalische Observablen darstellt, jeweils im kontinuumsmechanischen und mikroskopischen Sinn, V ein beliebiges Volumen beschreibt und die Summe über alle Teilchen i bis N in diesem Volumen läuft. δ ist die Dirac-Funktion und \vec{R}_i die Position eines Teilchens. Die Idee der Volumenmittelung ist nicht besonders neu und wurde bereits von Lorentz erwähnt[51] und findet sich auch weiter ausgeführt in der Literatur[83, 84]. Möchte man beispielsweise die Dichte bestimmen, so muss man $A = m/V$ einsetzen. Eine häufig verwendete Größe ist auch die Paarverteilungsfunktion

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}_i - \vec{R}_j)) \right\rangle. \quad (5.2)$$

Mit der Position des Teilchens \vec{R}_j , auf die sich die Funktion bezieht und der Position der Teilchen \vec{R}_i .

Die Paarverteilungsfunktion gibt an, in welchem Abstand zu einem Teilchen weitere Teilchen auftauchen. Es ist eine prototypische Auswertungsgröße, bei der ein solcher Volumenmittelungsvorgang durchgeführt wird. Die Funktion gibt zu jedem Ort eine relative Dichte bzw. eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, je nachdem ob man sie im Sinne der Kontinuumsmechanik oder statistischen Physik interpretiert. Obwohl in einer tatsächlichen Simulation zu einem Zeitpunkt nur wenige Orte, die die Funktion abbildet, wirklich mit einem Teilchen besetzt sind, macht sie eine Aussage darüber, wie wahrscheinlich dort ein Teilchen zu einem Zeitpunkt anzutreffen ist. Da Simulationen in ihrer Ausdehnung beschränkt sind, muss man auch eine Zeitmittelung zusätzlich zur Volumenmittelung durchführen, um die Funktion überhaupt sinnvoll abtasten zu können. Außerdem ist sie ein gutes Beispiel, weil sie eine Antwort auf die Frage liefert, wie der Übergang in die andere Richtung funktioniert, das heißt von der Kontinuumsmechanik zur Teilchenphysik. Die Paarverteilungsfunktion wird so normiert, dass sie für beliebig große Abstände gegen 1 geht. Die Kontinuumsmechanik muss diesen Wert für alle Abstände annehmen, da es keine Teilchenpositionen gibt. Dementsprechend kann die Kontinuumsmechanik keine Vorhersagen über die Abstände zwischen den Teilchen machen, die über den Mittelwert, der sich aus der Dichte ergibt, hinausgehen. Man muss daher gut aufpassen, dass man beim Übergang in die andere Richtung die Auswirkung einer Nahordnung der Teilchen nicht dort vernachlässigt, wo es wichtig ist. Beispielsweise haben wir in 3.4.2 das Verhalten von Wellen in polaren Medien untersucht, wir könnten dann aus der Polarisierung an jedem Volumenelement eine gemittelte Korrelationsfunktion für die Dipolmomente der Moleküle bestimmen, die bei dieser Polarisierung vorliegen muss. Wir können aber nicht die radiale Verteilungsfunktion der Dipolmomente angeben, in der dann eine Nahordnung der Dipole abzulesen wäre. Wir können also nicht sagen, wie benachbarte Dipole zueinander stehen müssen, nur wie die Dipole im Mittel stehen müssen, d.h. auf welchen Wert sich die Normierung bezieht. Eine ausführliche Darstellung des Übergangs von mikroskopischer Dynamik zur Kontinuumsbeschreibung ist in der Literatur[85] zu finden.

Nachdem wir uns klar gemacht haben, wie die Ergebnisse überführt werden können, ist es nicht mehr schwer einzusehen, dass für die Betriebsparameter dasselbe gilt. Besonders betonen sollten wir aber, dass Materialeigenschaften in der Kontinuumsmechanik, die wir vorgeben müssen, in vielen Fällen in der MD-Simulation ohne äußere Festlegung ergeben. So muss man keine Diffusionskoeffizienten vorgeben, um eine Diffusion zu erhalten oder eben die vielfach besprochenen Relaxationszeiten. Diese ergeben sich durch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander und werden durch einen Mittelungsprozess der Trajektorien später ausgerechnet. Damit eignet sich die MD-Simulation als hervorragendes Werkzeug, um kontinuumsmechanische Transportgrößen oder Gleichgewichtseigenschaften zu bestimmen, die experimentell schwer zugänglich sein können. Auch wenn wir nun mit der Volumenmittelung eine Methode haben, die Teilchenphysik in die Kontinuumsmechanik zu überführen, so gibt es noch ein paar andere Unterschiede. Zum einen wäre da die Impulserhaltung bzw. -bilanz und die Drehimpulserhaltung, die sich in der MD-Simulation automatisch ergeben und in der Kontinuumsmechanik explizit formuliert werden müssen. Entsprechendes gilt für die Energiebilanz und die Entropiebilanz. Bei der MD-Simulation haben wir gesehen, dass die Energiebilanz nur wenn man keine Wärmebäder oder andere aus der Thermodynamik abgeleiteten Kopplungen mit externen Systemen einbaut, automatisch erfüllt wird. Aufgrund der Konstruktion über das Prinzip der minimalen Wirkung und mit zeitumkehrinvarianten Wechselwirkungen ergibt sich Energieerhaltung, mit den thermodynamischen Kopplungen wird diese aber zur Energiebilanz, bei der sich Zu- bzw. Abstrom von Energie durch die Kopplung ergibt. Die Entropie ist in einem mikrokanonischen Ensemble konstant, d.h. auch in der MD-Simulation ohne Kopplungen. In der Kontinuumsmechanik hingegen gibt es entropieproduzierende Prozesse und in der CIT sind diese von zentraler Bedeutung. Daher führen die Kopplungen in der MD-Simulation auch Entropieproduktion ein. Die Frage, wie diese Entropieproduktion abläuft, ist dann auf die Kopplungen ausgelagert, wie z.B. das Wärmebad. Die MD-Simulation kennt zwischen den Teilchen nur reversible Prozesse, in der CIT sind irreversible Prozesse aber ganz elementar. Wir wollen deshalb ein bisschen ausführlicher auf diesen Unterschied eingehen.

5.2 Reversibilität

Wir können Prozesse einteilen in solche, die umgekehrt ablaufen können und solche, für die es einen Unterschied macht, ob die Zeit in positive oder negative Richtung entwickelt wird. Als Beispiel nehmen wir den Billardtisch (ohne Löcher) für den die Gesetze der klassischen Mechanik gelten sollen. Das bedeutet es ist ein hamiltonisches System mit den entsprechenden Erhaltungsgrößen, wie in Kapitel 2 vorgestellt. Wenn wir das System mit einem Billardqueue in Bewegung versetzen, dann beginnen die Kugeln sich zu bewegen und durch Stöße kann diese kinetische Energie auf andere Kugeln übertragen werden. Ferner nehmen wir an, dass die Kugeln starr sind, also keine innere Energie aufnehmen können und nicht zerstört werden. In diesem Fall werden die Billardkugeln nie zur Ruhe kommen und sich ewig weiterbewegen. In einem Gedankenexperiment drehen wir die Zeitentwicklung um, so dass nun alle physikalischen Gesetze rückwärts ablaufen. Der Zeitpunkt der Umkehr ist t_{rev} und wenn wir genau diese Zeit wieder abwarten, wird sich zum Zeitpunkt $2t_{rev}$ wieder der Anfangszustand eingestellt haben. Das heißt, das System ist zeitumkehrinvariant. Aufgrund der Erhaltung des Phasenraumvolumens wird auch nach endlicher Zeit das System auch ohne Zeitumkehr wieder in den Anfangszustand zurückkehren. Der poincarésche Wiederkehrrsatz belegt dies und zeigt, dass es sehr lange dauern kann, bis ein System zum Ausgangspunkt zurückkehrt. Das ist der Grund, warum Einstein angenommen hat, dass wir in einem oszillierenden Universum leben, bei dem sich alles irgendwann wiederholt. Diese Eigenschaft ist eine Folge der reversiblen Gesetze einer Hamiltonmechanik.

5.2.1 Loschmidt-Paradoxon

Wenn wir wieder zu dem Beispiel mit dem Billardtisch zurückkehren, müssen wir aber feststellen, dass in unserer alltäglichen Beobachtung die Kugeln durchaus zum Stillstand gelangen. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist kompatibel mit dieser Alltagserfahrung und er sagt, dass die Entropieproduktion immer semi-definit positiv ist. Das heißt, es gibt irreversible Prozesse, die nicht rückwärts ablaufen können, sondern nur in Richtung positiver Entropieproduktion. Der Billardtisch kann also zur Ruhe kommen, wenn diese irreversiblen Prozesse ablaufen. An dieser Stelle zeigt sich eine Unvereinbarkeit vom zweiten Hauptsatz mit der Hamiltonmechanik, denn in der Hamiltonmechanik gibt es keine irreversiblen Prozesse, der zweite Hauptsatz macht aber ohne diese Prozesse keinen Sinn, da dann die Entropieproduktion immer verschwindet. Dieses Problem wird als *Loschmidt-Paradoxon* [86] bezeichnet. Nun wäre eine naheliegende Lösung des Paradoxons einfach zu sagen, dass die Hamiltonmechanik nicht zutreffend ist, ein Theoriegerüst aus dem 19. Jahrhundert, das die Erkenntnisse Boltzmann's nicht berücksichtigt und daher keinen Platz für entropieproduzierende Mikroprozesse gelassen hat. Denn wenn alle Mikroprozesse reversibel sind, dann gibt es auch keine irreversiblen Makroprozesse. Dummerweise sind aber auch neue Theorien als Hamiltonmechanik aufgebaut, auch die Quantenmechanik im Sinne der Schrödingergleichung oder basierend auf einer Quantenfeldtheorie. Die Liouville-Gleichung heißt dort von-Neumann-Gleichung und hat dieselben Aussagen für den Phasenraum zur Folge, entsprechend werden Quantenfeldtheorien auch unter CPT-Invarianz [87, 88] konstruiert. Die CPT-Invarianz ist eine wichtige Eigenschaft in dieser Frage, da man die CP-Verletzung für einen Kandidaten halten könnte, das Paradoxon aufzulösen. Die CP-Verletzung ist zwar ein guter Kandidat das Ungleichgewicht zwischen Materie und Antimaterie im Universum zu erklären, da es aber keine Verletzung mehr gibt, sobald man die Zeitumkehr dazu nimmt, d.h. CPT ist invariant, wird hier kein irreversibler Prozess durch die Verletzung ausgewiesen. Damit stellt sich die Frage, wie man denn die Beobachtungen des zur Ruhe kommenden Billardtischs mit einer Hamiltonmechanik erklären kann. Der entscheidende Punkt ist dabei, dass die Entropie auch in einem Hamiltonsystem steigen kann, zwar nicht durch eine interne Entropieproduktion, aber durch einen Entropiestrom von außen. Der zweite Hauptsatz wird häufig so formuliert, dass die Änderung der Entropie in einem abgeschlossenen System semi-definit positiv sein muss. Wenn ein System nicht abgeschlossen ist, dann ist eine Änderung der Entropie durchaus möglich und genau das ist beim Billardtisch der Fall. Beispielsweise erzeugen die Stöße der Billardkugeln untereinander Wär-

me und die Reibung der Kugeln mit dem Tisch erzeugt jene auch. Diese Wärme kann das System verlassen und sorgt so für eine lokale Entropieänderung. Dementsprechend hat Einstein immer wieder darauf verwiesen, dass wir nur in einer Welt mit besonderen Anfangsbedingungen leben, die uns den Eindruck vermittelt, dass Entropie produziert wird. Wenn wir das Anstoßen mit dem Queue als Analogie zum Urknall betrachten und uns fragen, wann das gesamte Universum, als bestes Beispiel für ein abgeschlossenes System, wieder die Reise in Richtung Urknall antritt, stellen wir fest, dass die Expansion des Universums sich nicht verlangsamt, sondern sogar beschleunigt. Eine Umkehr der Expansion des Universums muss aber irgendwann passieren, wenn es eine Wiederkehrzeit gibt. Dieser experimentelle Befund steht dem Konzept eines oszillierenden Universums stark entgegen, man kann aber immer einwenden, dass wir noch sehr weit von dem Punkt entfernt sind, an dem sich das Universum wieder zusammenzieht und nicht genug von den Gesetzen der Natur verstehen, um das Ende der beschleunigten Expansion sehen zu können. Die Auflösung des Loschmidt-Paradoxons ist also möglich, indem man den zweiten Hauptsatz als Illusion abtut. Die Illusion entsteht durch die besonderen Anfangsbedingungen. Es gibt noch mindestens eine weitere Möglichkeit, den zweiten Hauptsatz als Illusion zu deklarieren. Bei diesem Argument[89] ist es so, dass es in einem reversiblen Universum für lebendige Wesen zwangsläufig um sich herum steigende Entropie wahrnehmen. Das Argument erklärt Lebewesen als Beobachter, die irreversibel agieren, d.h. sie nehmen Information auf und aktualisieren ihren inneren Zustand. Beispielsweise wenn man lernt, dass die Herdplatte heiß und damit gefährlich ist, dann wird man sie in Zukunft nicht mehr berühren. Dadurch hat man innere Struktur aufgebaut, die die Information repräsentiert, dass man die Herdplatte nicht mehr anfasst, wenn sie heiß ist. Diese innere Struktur hat eine lokale Entropiesenkung zur Folge. Diese ist nur möglich, wenn es einen Entropiestrom gibt, dieser führt aus dem Körper heraus. Joscha Bach bezeichnet dies als (*garbage bits*), sie müssen aus dem Beobachter heraustransportiert werden und haben zwangsläufig einen Entropiestrom zur Folge. D.h. Leben kann nur existieren, wo ein Entropiestrom stattfindet und dieses Leben wird dann subjektiv ein Anwachsen der Entropie wahrnehmen, da es selbst lokal die Entropie senkt, aber in seiner Umgebung die Entropie erhöht. Wenn das Argument stimmt, wäre es also naheliegend, dass Lebewesen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik aufschreiben, obwohl das Universum reversibel ist.

5.2.2 Der Messprozess

Einen anderen Standpunkt nimmt Prigogine ein, der dem zweiten Hauptsatz ganz klar fundamentalen Charakter zuschreibt und das Loschmidt-Paradoxon aufzulösen versucht, indem er eine innere Zeit T für dynamische Systeme definiert, die von der physikalischen Zeit t im Mittel nicht abweicht, aber besonders relevant bei Instabilitäten wird. Die absolute Zeit wird dann auch durch einen Zeitoperator ersetzt, der eine Unschärferelation zwischen Zeit und Entropie zur Folge hat. Die Arbeiten wurden von Stenger weiter fortgeführt, sind aber bis heute starker Kritik ausgesetzt. Die Art der Kritik hat sich seit Boltzmanns \mathcal{H} -Theorem im Wesentlichen nicht gewandelt und bezieht sich immer darauf, dass ein Satz von fundamentalen Gesetzen, die durchweg reversibel sind, nicht zu einer Entropieproduktion führen kann. Es ist überraschend, dass Prigogine nur am Rande auf den quantenmechanischen Messprozess eingeht, obwohl er selbst erwähnt, dass dieser einen irreversiblen Prozess darstellt[90]. Vielleicht ist es weniger überraschend, wenn man bedenkt, wie stiefmütterlich dieser Messprozess allgemein behandelt wird. Bei sämtlichen Theoremen der Quanteninformatik, wie bspw. dem *no-cloning theorem*[91, 92], dem *no-communication theorem*[93] oder dem *no-deleting theorem*[91, 92] werden nur unitäre Operatoren berücksichtigt und der Messprozess explizit ausgeschlossen, ähnlich verhält es sich bei dem *black hole information paradox*[94], bestehend aus dem Problem, dass schwarze Löcher Information unwiederbringlich zu vernichten scheinen, während eine Quantenmechanik mit unitären Operatoren dies nicht zulässt. Stephen Hawking hat erst vor kurzem[95] einen Lösungsansatz basierend auf dem holographischen Prinzip vorgeschlagen. Dieser Ansatz ist beeindruckend, aber es bleibt fraglich, ob man den Messprozess wirklich außer Acht lassen sollte. So ist das Messproblem der Quantenmechanik bis heute ungelöst, das im Wesentlichen fragt, wie es sein kann, dass die Quantenmechanik eine Superposition von Zuständen

zulässt, unsere Messgeräte aber immer nur klassische Ergebnisse anzeigen. Die populärste Darstellung der Problematik ist das Gedankenexperiment *Schrödingers Katze*. Der Messprozess ist für unsere Frage, aber sehr interessant, da er hier eine ganz offensichtliche Lösung für das Loschmidt-Paradoxon darstellt. Auch wenn die Ursache des Messprozesses und auch sein Ablauf nicht geklärt sind, wissen wir, dass er wie ein irreversibler Prozess aussieht und damit eine Erklärung dafür liefert, warum wir auf makroskopischer Ebene Irreversibilität wahrnehmen, aber in den mikroskopischen Gesetzen nicht. Denn die mikroskopischen Gesetze werden in den grundlegenden Theorien der Quantenmechanik ohne den Messprozess definiert und sind daher reversibel. Eine formelmäßige Definition, wie der Messprozess abläuft, findet sich nur in Theorien, die die Quantenmechanik um nichtlineare Terme erweitern, wie z.B. die *Schrödinger-Newton-Gleichung*[96]. Es gibt noch neuere Theorien, die genauso motiviert sind und auch durch Nichtlinearitäten Zustände irreversibel ändern können. Diese Nichtlinearitäten haben zwangsläufig Änderungen der Entropie zur Folge und müssten semi-definit positive Entropieproduktion zur Folge haben, um dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gerecht zu werden, der dann keine Illusion wäre. In den gängigen Theorien findet man bezüglich des Messprozesses aber eine Definitionslücke. Diese Definitionslücke resultiert in dem sogenannten *Messproblem*. Die geläufigsten Ansätze das Messproblem zu lösen sind *Kollaps der Wellenfunktion*[97], *Viele-Welten-Interpretation*[98], *Dekohärenz*[99] und die *De-Broglie-Bohm-Theorie*[100, 101]. An dieser Stelle ist beeindruckend, dass nur die ersten beiden genannten Ansätze einen irreversiblen Prozess einführen und die letzten beiden Ansätze weiterhin mit einer reversiblen Theorie auskommen, alle vier lösen hingegen das Loschmidt-Paradoxon auf. Der Kollaps der Wellenfunktion ist sozusagen der Klassiker im Sinne der Kopenhagener Deutung und nimmt an, dass im Moment der Messung die Wellenfunktion instantan kollabiert, genauer auf einen Eigenraum projiziert wird. Die Wellenfunktion geht dann von einer Superposition parallel realisierter Zustände in einen Zustand über. Die Viele-Welten-Interpretation entspricht demselben Vorgang, nur dass für jeden möglichen Ausgang ein Universum erzeugt wird, in dem dieser Ausgang zur Realität geworden ist. Es handelt sich in diesem Fall trotzdem um einen irreversiblen Prozess, zumindest solange man das jeweilige Universum als Realität ansieht und nicht erst von Realität spricht, wenn man alle Universen zusammen meint. Die Dekohärenztheorie löst das Messproblem im eigentlichen Sinne nicht auf, da der Messprozess in dieser Interpretation von uns nur wahrgenommen wird, weil wir ein Teilsystem betrachten, das tatsächlich mit einem größeren Gesamtsystem verschränkt ist. Im Beispiel von Schrödingers Katze ist die Katze das Teilsystem, das sich aufgrund der Verschränkung mit der Umgebung irreversibel entwickelt, das Gesamtsystem hingegen entwickelt sich reversibel. Das Gesamtsystem beinhaltet auch uns als Beobachter, das Messgerät und alle Systeme, die in der Vergangenheit in Wechselwirkung standen. Alle diese Systeme sind verschränkt und würden wir alle Zustände genau kennen, wäre das Gesamtsystem reversibel beschreibbar. Wenn wir aber eine Einzelmessung betrachten, dann schauen wir nur auf das Teilsystem des Messobjekts und des Messgeräts. Dieses Teilsystem scheint für uns eine irreversible Zustandsänderung auszuführen. Es gibt auch Darstellungen, nach denen die Dekohärenztheorie alleine das Messproblem nicht auflöst, sondern noch mit der Viele-Welten-Interpretation kombiniert wird, man spricht dann von der *Konsistente-Historien-Interpretation*[102], das Gesamtsystem sind dann alle Universen, auch wenn sie nicht beobachtbar sind. Dieses Beispiel ist also ganz analog zu den vorangegangenen Einwänden, dass wir nur einen besonderen Zustand beobachten; in diesem Fall wird das Loschmidt-Paradoxon gelöst, weil der zweite Hauptsatz wieder zur Illusion wird und die ständig fortlaufende Verschränkung von Systemen es nötig macht, dass man immer größere Systeme betrachten muss, um die allgemeingültige Reversibilität festzustellen. Die De-Broglie-Bohm-Theorie ist eine alternative Interpretation der Quantenmechanik, die die Schrödingergleichung um eine weitere *Führungsgleichung* ergänzt. Diese legt die Teilchenorte abhängig von der Phase der Wellenfunktion fest. Diese Gleichung ist 1. Ordnung und ist daher mit instantaner Auswirkung im Raum verbunden. Die De-Broglie-Bohm-Theorie ist somit schon per Konstruktion eine nichtlokale Theorie. Darüber hinaus ist sie deterministisch und legt somit das Ergebnis einer Messung bereits zu Beginn des Universums fest, der wahrgenommene Kollaps von Wellenfunktionen ist nur ein Resultat unserer Unkenntnis der exakten Anfangsbedingungen.

5.2.3 Der zweite Hauptsatz im reversiblen Universum

In dieser Arbeit soll keine Diskussion von möglichen Interpretationen der Quantenmechanik stattfinden, es geht hier lediglich darum zu sehen, dass alle Interpretationen das Loschmidt-Paradoxon auflösen, wobei sich die Lösungen in zwei Klassen einteilen lassen. Die erste Klasse nimmt an, dass die fundamentalen Gesetze inklusive Messprozess tatsächlich irreversibel sind, wohingegen die zweite Klasse annimmt, dass sie reversibel sind und der zweite Hauptsatz nur eine Illusion ist. Wir nennen sie *irreversible* Klasse und *reversible* Klasse. Das heißt zur irreversiblen Klasse der gehört die Kopenhagener Deutung und die Viele-Welten-Interpretation, während zu den reversiblen Interpretationen die Bohmsche Mechanik und die Dekohärenzinterpretation gehören. Weiter unterscheiden sich diese Klassen auch darin, wie sie die Erkenntnisse der Verletzung[103] der Bellschen Ungleichung[104] verarbeiten, die beweist, dass eine fundamentale Theorie nicht lokal realistisch, d.h. nicht gleichzeitig lokal und realistisch sein kann. Sie kann realistisch nichtlokal sein, oder lokal nicht-realistisch - theoretisch ginge auch nicht-lokal und nicht-realistisch. Wir sollten an dieser Stelle klären, wie die Begriffe definiert sind. Lokalität einer physikalischen Theorie ist leicht zu erklären. So ist eine Theorie dann lokal, wenn Ereignisse sich unmittelbar nur auf räumlich benachbarte Objekte auswirken. Die Relativitätstheorie fordert beispielsweise Lokalität ein, da auch Information nicht schneller als mit Lichtgeschwindigkeit transportiert werden kann. Physikalischer Realismus liegt vor, wenn die Wirklichkeit unabhängig vom Beobachter ist, d.h. es existiert eine objektive Realität. Dementsprechend muss eine Messung physikalische Observablen ablesen, die auch ohne die Messung vorliegen.

Wenn wir uns also die verschiedenen Interpretationen anschauen, dann können wir die De-Broglie-Bohm-Theorie sofort zu den nichtlokalen Interpretationen zählen, da sie das schon per Konstruktion ist. Sie ist offensichtlich realistisch, da der Messprozess gar nicht stattfindet bzw. nur nur objektiv vorliegende physikalische Observablen abliest, die sogar schon zu Beginn des Universums festliegen. Die Dekohärenztheorie ist auch nichtlokal, da verschränkte Quanten A und B sich voneinander entfernen können und diese Verschränkung nie aufgehoben wird. Der Zustand von Quant A kann dann mit Zustand von Quant C verschränkt werden, so dass auch die Zustände von A und C verschränkt sind, obwohl diese raumartigen Abstand zueinander haben, d.h. nicht lokal kausal voneinander abhängen können. Die Theorie ist realistisch, da eine Messung nur weitere Verschränkungen zur Folge hat. Wir können damit gleich die Viele-Welten-Interpretation betrachten, die wenn man nur eine Welt als Realität anerkennt nicht realistisch ist, aber lokal. Wenn man alle Welten als zusammenhängende Realität auffasst, dann müssten diese Welten irgendwie wechselwirken und wären dann nicht lokal, da der räumliche Abstand zwischen den Welten beliebig groß ist. Da nicht klar ist, wie diese Welten wechselwirken sollen, nehmen wir die Viele-Welten-Interpretation als lokal nicht realistisch an. Es bleibt noch die Kopenhagener Deutung, bei der der Zustand erst durch die Messung festgelegt wird und auf einen Zustand kollabiert. Hier liegt offensichtlich nicht Realismus vor, da die physikalische Realität erst durch die Messung festgelegt wird und nicht bloß abgelesen wird. Um über Lokalität zu entscheiden, muss man fragen, wie die Messung von verschränkten Systemen stattfindet. Wenn zum Zeitpunkt der Messung die verschränkten Teilchen nicht-lokal synchronisiert werden, so dass nur die zugelassenen Zustände übrig bleiben, dann wäre die Theorie zusätzlich nicht-lokal. Wenn verschränkte Teilchen zum Zeitpunkt ihrer Verschränkung bereits eine Kodierung erhalten haben, so dass Messungen nur noch in Übereinstimmung mit der Verschränkung passieren können, ist die Lokalität zu retten. Eine solche Kodierung kann man sich vorstellen, wie einen *random seed*, der z.B. beim Start eines Computerspiels festgelegt wird. In dem Spiel gibt es nun Ereignisse, die ausgewürfelt werden und solange man den random seed nicht verändert, kann man das Spiel laden, bevor gewürfelt wurde und neu würfeln lassen und es kommt immer derselbe Würfelwurf heraus. Man könnte sich nun vorstellen, dass man den Spielzustand speichert, auf zwei Datenträger kopiert und diese dann raumartig voneinander entfernt. Nun lädt man den Zustand an beiden Orten und startet hinreichend gleichzeitig den Würfelwurf, beide Spiele würden jetzt denselben Zustand einnehmen und solange man weiterhin alle Spielzüge gleich durchführt genau gleich verlaufen, obwohl sie nicht kausal

zusammenhängen. Wir können, um die Analogie weiter zu treiben, sagen dass die Spiele verschränkt sind. Man könnte jetzt verleitet sein zu sagen, dass dieser random seed doch eine verborgene Variable ist und die Verletzung der Bellschen Ungleichung zeigt, dass solche nicht existieren. Dies ist aber irreführend. Dieser random seed ist *in* dem Spiel nicht zugänglich, es handelt sich aus Sicht des Spiels nicht um eine physikalische Observable. Der random seed ist nicht messbar, er stellt nur einen Offset für einen Pseudo-Zufallsgenerator dar. Der Zufall ist aber nur dann ein Pseudo-Zufall, wenn man sowohl Seed als auch Algorithmus kennt, beides ist nicht möglich, wenn man sich *in* dem Spiel befindet. Nur ein Beobachter außerhalb des Spiels, der den Speicher des Rechners ausliest, auf dem das Spiel läuft, könnte ihn vor dem Würfeln des Spielereignisses bestimmen. Außerdem wäre es möglich unter bestimmten Umständen den random seed neu zu setzen. Übertragen auf die Natur benötigt man ein solches Neusetzen auch, um eine Verschränkung aufzuheben, beispielsweise genau dann, wenn ein verschränktes Quant bei der Messung nicht in den Eigenzustand projiziert wird. Insofern ist die Welt des Spiels nicht-realistisch, das Beispiel eignet sich auch gut, um zu verstehen, wieso man trotz Verschränkung keine Information übertragen kann. Denn in dem Fall der raumartig voneinander entfernten Spielen, würde zwar in beiden Spielen dasselbe ausgewürfelt werden, man könnte aber keine Information übertragen, sondern durch andere Spielzüge nur dafür sorgen, dass der random seed zu einem anderen Zeitpunkt neu bestimmt wird, was übertragen auf die Natur dem Zerfall der Verschränkung entspricht. Dieses Beispiel muss man abgrenzen gegen einen relativ neuen Ansatz[105], der nicht-lokale verborgene Variablen einführt und *crypto-nonlocal* (CN) genannt wird. Bei diesem Ansatz wird die Lokalität aufgegeben und zwar in derart, dass die Messung an System A von Messsystem B nichtlokal beeinflusst werden kann. Es ist dort nicht so, dass die Messung A von dem Messergebnis B abhängig wäre, dann wäre die CN Theorie nicht realistisch, sie ist aber nur nicht-lokal. Das bedeutet, dass diese Theorie den Einfluss den Messungen aufeinander haben, insofern einschränkt, dass nur noch die Messapparatur einen nicht-lokalen Einfluss hat, aber nicht das Ergebnis, dass diese Apparatur feststellen würde. Erfreulicherweise gibt es dazu auch schon ein Experiment[106], das zeigt, dass die Korrelationen der CN Theorie nicht erfüllt werden, womit gezeigt wurde, dass es nicht genügt, die Lokalität nur in der oben beschriebenen Weise zu lockern. Die Autoren sehen darin auch einen Hinweis, dass die Aufgabe des Realismus naheliegender ist. Um nun zur Kopenhagener Deutung zurückzukommen, müssen wir klar sagen, dass in der üblichen Auffassung sowohl Realismus als auch Lokalität aufgegeben wird. Die Auslegung mit dem random seed wird normalerweise nicht als Kopenhagener Deutung aufgefasst, wäre aber denkbar, da nicht genau spezifiziert ist, wie zum Zeitpunkt der Messung ein Zustand zustande kommt.

Wenn wir wieder unsere Klassen betrachten, können wir die Kopenhagener Deutung und die Viele-Welten-Interpretation in die irreversible Klasse einsortieren und die Dekohärenztheorie bzw. Konsistente-Historien-Interpretation sowie die De-Broglie-Bohm-Theorie in die reversible Klasse. In der irreversiblen Klasse sind alle Interpretationen nicht-realistisch, während in der reversiblen Klasse alle nicht-lokal, aber realistisch sind. Für die Frage nach der Reversibilität ist der Realismus ganz entscheidend. Es ist kein Zufall, dass die reversible Klasse alle realistischen Interpretationen enthält. Sobald eine Messung einen neuen Zustand herstellt und nicht bloß einen Zustand abliest, den wir nicht genau kennen oder gar kennen können, liegt ein irreversibler Prozess vor. Wenn beispielsweise eine Superposition von zwei Zuständen auf einen kollabiert, so ist es nicht möglich diesen Prozess umzukehren, ohne dass die Entropie gesenkt würde. Im Gegensatz dazu gehen die Interpretationen der reversiblen Klasse einen ganz anderen Weg. Dort wird kein Zustand präpariert, sondern Systeme immer weiter verschränkt (Dekohärenztheorie/Konsistente Historien) oder nur ein Zustand abgelesen, den wir bis zur Messung nicht genau wissen konnten, da wir nur einen Teil der physikalischen Realität wahrnehmen können (De-Broglie-Bohm-Theorie), d.h. die Führungswelle können wir nicht exakt bestimmen, nur ihre Auswirkung bei Messungen.

Wenn wir zu unserer eigentlichen Frage, wie das Loschmidt-Paradoxon aufzulösen ist, zurückkehren, dann stellen wir fest, dass wir wieder nicht entscheiden können, ob unser Universum reversiblen oder irreversiblen Gesetzen folgt. Beide Interpretationsklassen lösen das Loschmidt-Paradoxon auf, aber mit

gegensätzlichen Annahmen bezüglich der Reversibilität. Ganz entsprechend nehmen sie auch einen gegensätzlichen Standpunkt zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ein. Für die reversiblen Interpretationen gibt es keine Entropieproduktion und der zweite Hauptsatz hat dort keine Bedeutung. Für die andere Klasse stellt der Messprozess einen guten Kandidaten dar, zu erklären, wo letztendlich die Entropieproduktion herkommt. Nehmen wir beispielsweise ein Quant im Zustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle \quad (5.3)$$


an, dann ist die Entropie 0. Der Pfeil steht hier für den Spin, dies ist aber irrelevant, da der Gedanke mit jeder beliebigen physikalischen Observable funktioniert, wir denken uns hier als einfachstes Beispiel ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System. Wenn nun der quantenmechanische Messprozess stattfindet, wird das Quant in einen der beiden Zustände gebracht, der durch die Messapparatur festgelegt wird und die Messapparatur wird mit gleichen Wahrscheinlichkeiten entweder anzeigen, dass das Quant positiven oder negativen Spin hatte. Solange wir nicht hinschauen, haben wir also zwei mögliche Zustände, die uns nicht bekannt sind, d.h. die Entropie ist

$$S = -2k_B \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2}\right) = k_B \ln(2). \quad (5.4)$$

Damit ist die Entropie durch die Messung gestiegen. Nun wird durch die Messapparatur eindeutig bestimmt, welcher Wert gemessen wurde, wodurch die Entropie für das Quant wieder auf 0 sinkt. Daran kann man schon erkennen, dass das Messobjekt kein geschlossenes System ist, sondern mindestens ein Entropiestrom zur Messapparatur stattgefunden hat. Szilard hat bereits 1929[107] bestimmt, wie stark die Entropie mindestens bei einer Messung steigen muss und kommt genau auf den Wert, den wir für das einfachste Beispiel präsentiert haben. Sofern die Messapparatur reversibel arbeitet, findet ein Entropiestrom vom Messobjekt zur Messapparatur statt und dann auch von der Anzeige in unsere Augen und in unser Gehirn. Später wurde das Landauer-Prinzip[108] postuliert und es assoziiert das Löschen von Information mit Entropieproduktion. Eine Messung produziert demnach Entropie, wenn das Ergebnis der Messung gespeichert wird, indem andere Information überschrieben wird. Z.B. wenn ein Zeiger seine alte Position verlässt und eine neue Position einnimmt. In diesem Fall würde kein reversibel arbeitendes Messgerät vorliegen, da es die alte Zeigerposition überschreibt. Selbst wenn man ein reversibles Messgerät hätte, würde spätestens in unserem Auge und Gehirn Entropie produziert werden, da wir irreversibel arbeitende Maschinen sind. Haben wir nun also den Messprozess als mikroskopische Entropiequelle gefunden und damit die Frage beantwortet, ob unser Universum reversibel ist? Nein. Diese Erläuterungen stimmen nur unter der Annahme, dass der Messprozess tatsächlich eine Wellenfunktion, die eine Superposition von Zuständen darstellt, auf einen einzigen Zustand kollabieren lässt. Es ist auch möglich, dass die Dekohärenzinterpretation oder die De-Broglie-Bohm-Theorie stimmen, bei denen ein solcher Messprozess gar nicht stattfindet. Dort wäre jedes Messgerät ein reversibel arbeitendes Messgerät, auch ein Computer oder der Mensch. Die Information, die wir beim Speichern überschreiben, wird gar nicht überschrieben, sondern aus dem Computer oder dem Organismus mit der Abwärme abgeführt. Genau dies ist auch weiter oben mit dem Begriff Garbage Bits gemeint.

5.2.4 Fazit

Wir müssen uns also damit zufrieden geben, dass wir beim heutigen Wissenstand über den Messprozess nicht entscheiden können, ob dieser ein Kandidat für einen Mikroprozess ist, der Entropie produziert oder ob der Messprozess letztlich gar keine Zustände kollabieren lässt. Wir haben gesehen, dass wir vermeintliche Quellen für Entropieproduktion im reversiblen Universum immer mit einem Entropiestrom in die umgebende Messapparatur wegdiskutieren können. Alternativ können wir auch sagen, dass wir im reversiblen Universum immer ein Objekt finden, dass mit einem anderen Objekt in Wechselwirkung



steht, wenn wir Entropieproduktion wahrnehmen und dass diese Wechselwirkung hinreichend ist, um die Entropieproduktion in einen Entropiestrom zu verwandeln.

6 Ausblick

Besonders das Dipol-Reaktions-Polarisations-System ist hier im Wesentlichen als sogenannter Proof-of-Concept vorgestellt und dementsprechend macht es Sinn dort einen Ausblick zu gewähren. Die drei offenen Pfade in diesem Ansatz sind erstens die weitere Untersuchung und Quantifizierung des Verhaltens der inhomogenen Strukturen, zweitens die Untersuchung weiterer bisher vernachlässigter Einflüsse, darunter insbesondere die Massendiffusion und drittens die Bestimmung der phenomenologischen Parameter. Letzteres heißt, dass man die in der Simulation verwendeten Parameter aus Experimenten oder fundamentaleren Simulationen bestimmt. Dadurch wird es möglich zu überprüfen, ob die dissipativen Strukturen, die man in der Simulation sieht eine Erklärung für den Debye-Prozess sein können. Entsprechend können die verwendeten Mechanismen an- und ausgeschaltet werden, um deren jeweilige Einflüsse abzugrenzen. Wir haben hier bereits gesehen, dass die chemischen Reaktionen nur notwendig sind, um stationäre dissipative Strukturen auszubilden, transiente Strukturen lassen sich auch schon mit Punktdipolen, die Drehmomente aufeinander ausüben und einem äußeren oszillierenden elektrischen Feld erzeugen. In diesem Sinn ist es auch interessant zu sehen, ob sich diese Strukturen möglicherweise auch ohne äußeres Feld ausbilden. Neben der bereits erwähnten Massendiffusion ist es nicht nur möglich auch eine Polarisationsdiffusion einzubauen, es ist sogar naheliegend, da Diffusion der Teilchen zwangsläufig auch deren Polarisation transportiert. Dieser Baustein ist leicht hinzuzufügen, da er bereits im Programmcode enthalten ist. Im Gegensatz dazu wäre eine Hinzunahme der Temperatur als explizite Zustandsgröße eine umfangreiche Erweiterung, da die Temperatur derzeit nur implizit über die Wahl der Materialkonstanten eingeht und damit auch nicht veränderlich ist. Es wäre dann möglich die Reaktionen mit einer Reaktionsenthalpie zu versehen und die Reaktionsraten sowie Relaxationszeiten könnten dann temperaturabhängig sein. Insbesondere für den Glasübergang und die dabei entstehenden Strukturen wäre dies ein interessanter Ansatz. Alternativ könnte man auch in den Hochfrequenz-Bereich weiter vordringen, indem man wie zu Beginn die elektromagnetischen Wellen und damit die Lichtgeschwindigkeit wieder einbaut. Dies wäre für die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in reagierenden Medien ein naheliegender Ansatz, bedingt aber nicht die derzeitig behandelten Probleme in der Festkörperphysik bzw. weichen Materie.

Literatur

- [1] Roland Böhmer, Catalin Gainaru und Ranko Richert. *Structure and dynamics of monohydroxy alcohols—Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye*. In: *Physics Reports* 545.4 (2014), S. 125–195. ISSN: 0370-1573. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2014.07.005>.
- [2] R Ludwig, MD Zeidler und TC Farrar. *Molecular dynamics in lower alcohols*. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 189.1 (1995), S. 19–27.
- [3] Holger Nadolny, Andreas Volmari und Hermann Weingärtner. *Orientational dynamics of hydrogen-bonded liquids—A comparative study of dielectric and nuclear magnetic relaxation in n-butanol-tetrachloromethane mixtures*. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102.6 (1998), S. 866–871.
- [4] E Tombari u. a. *Specific heat relaxation of an alcohol and implications for dielectric comparison*. In: *The Journal of chemical physics* 130.12 (2009), S. 124505.
- [5] Li-Min Wang u. a. *Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols*. In: *The Journal of chemical physics* 128.8 (2008), S. 084503.
- [6] S Bauer u. a. *Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy*. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 407 (2015), S. 384–391.
- [7] P Wieth und M. Vogel. *Dynamical and structural properties of monohydroxy alcohols exhibiting a Debye process*. In: *The Journal of Chemical Physics* 140.14, 144507 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870654>.
- [8] Jan Gabriel, Florian Pabst und Thomas Blochowicz. *Debye Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering*. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 121.37 (2017), S. 8847–8853.
- [9] Catalin Gainaru und Roland Böhmer. *Coupling of the electrical conductivity to the structural relaxation, absence of physical aging on the time scale of the Debye process, and number of correlated molecules in the supercooled monohydroxy alcohol 2-ethylhexanol*. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 356.11-17 (2010), S. 542–546.
- [10] Li-Min Wang und Ranko Richert. *Debye type dielectric relaxation and the glass transition of alcohols*. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.22 (2005), S. 11091–11094.
- [11] Paul J Flory. *Thermodynamics of high polymer solutions*. In: *The Journal of chemical physics* 10.1 (1942), S. 51–61.
- [12] Maurice L Huggins. *Solutions of long chain compounds*. In: *The Journal of chemical physics* 9.5 (1941), S. 440–440.
- [13] Lev Davidovich Landau. *On the theory of phase transitions*. In: *Ukr. J. Phys.* 11 (1937), S. 19–32.
- [14] Carlo Rovelli. *Loop quantum gravity*. In: *Living reviews in relativity* 11.1 (2008), S. 5.
- [15] Edward Witten. *Solutions of four-dimensional field theories via M-theory*. In: *Nuclear Physics B* 500.1-3 (1997), S. 3–42.
- [16] Michael P Allen und Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [17] H. J. C. Berendsen u. a. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. In: *The Journal of Chemical Physics* 81.8 (1984), S. 3684–3690. DOI: [10.1063/1.448118](http://dx.doi.org/10.1063/1.448118).

-
- [18] William G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. In: *Phys. Rev. A* 31 (3 März 1985), S. 1695–1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [19] Glenn J Martyna, Michael L Klein und Mark Tuckerman. *Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics*. In: *The Journal of chemical physics* 97.4 (1992), S. 2635–2643.
- [20] Giovanni Bussi, Davide Donadio und Michele Parrinello. *Canonical sampling through velocity rescaling*. In: *The Journal of Chemical Physics* 126.1, 014101 (2007), S. 014101. DOI: 10.1063/1.2408420.
- [21] Joseph E Basconi und Michael R Shirts. *Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations*. In: *Journal of chemical theory and computation* 9.7 (2013), S. 2887–2899.
- [22] James E Huheey u. a. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Pearson Education India, 2006.
- [23] Peter Welch. *The use of fast Fourier transform for the estimation of power spectra: a method based on time averaging over short, modified periodograms*. In: *IEEE Transactions on audio and electroacoustics* 15.2 (1967), S. 70–73.
- [24] Tom Darden, Darrin York und Lee Pedersen. *Particle mesh Ewald: An $N^*\log(N)$ method for Ewald sums in large systems*. In: *The Journal of Chemical Physics* 98.12 (1993), S. 10089–10092. DOI: 10.1063/1.464397. eprint: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464397>.
- [25] Michele Di Pierro, Ron Elber und Benedict Leimkuhler. *A Stochastic Algorithm for the Isobaric–Isothermal Ensemble with Ewald Summations for All Long Range Forces*. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 11.12 (2015). PMID: 26616351, S. 5624–5637. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00648. eprint: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00648>.
- [26] https://trr146.de/download_file/Allen/. 2007.
- [27] D. Levesque und L. Verlet. *Molecular dynamics and time reversibility*. In: *Journal of Statistical Physics* 72.3 (Aug. 1993), S. 519–537. ISSN: 1572-9613. DOI: 10.1007/BF01048022.
- [28] Walter Nadler, Hans H Diebner und Otto E Rössler. *Space-Discretized Verlet-Algorithm from a Variational Principle*. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 52.8-9 (1997), S. 585–587.
- [29] Nobuyoshi Komatsu und Takashi Abe. *Numerical irreversibility in time-reversible molecular dynamics simulation*. In: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 195.3 (2004), S. 391–397. ISSN: 0167-2789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physd.2004.05.004>.
- [30] J. Orban und A. Bellemans. *Velocity-inversion and irreversibility in a dilute gas of hard disks*. In: *Physics Letters A* 24.11 (1967), S. 620–621. ISSN: 0375-9601. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90651-2](https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90651-2).
- [31] Clifford Truesdell und Walter Noll. *The Non-Linear Field Theories of Mechanics/Die Nicht-Linearen Feldtheorien der Mechanik*. Bd. 2. Springer Science & Business Media, 2013.
- [32] Ernst Becker und W Burger. *Kontinuumsmechanik*. Teubner, 1975.
- [33] David Jou, José Casas-Vázquez und Georgy Lebon. *Extended Irreversible Thermodynamics*. In: *Extended Irreversible Thermodynamics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, 330–334 and chapter 3. ISBN: 978-3-642-97671-1. DOI: 10.1007/978-3-642-97671-1_2.
- [34] G.B. Whitham. *Linear and Nonlinear Waves*. Wiley, 1974. ISBN: 9780471940906.
- [35] W.G. Vincenti und C.H. Krüger. *Introduction to Physical Gas Dynamics*. In: *@Interscience tracts on physics and astronomy*. John Wiley & Sons, 1965, S. 261–286.
- [36] Richard Courant, Kurt Friedrichs und Hans Lewy. *Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik*. In: *Mathematische annalen* 100.1 (1928), S. 32–74.
-

-
- [37] Hans Wolfgang Liepmann und Anatol Roshko. *Elements of gasdynamics*. Courier Corporation, 1957.
- [38] LD Landau und EM Lifshitz. *Course of theoretical physics. vol. 6: Fluid mechanics*. London, 1959.
- [39] Richard Courant und Kurt Otto Friedrichs. *Supersonic flow and shock waves*. Bd. 21. Springer Science & Business Media, 1999.
- [40] Ernst Becker. *Relaxation effects in gas dynamics*. In: *The Aeronautical Journal* 74.717 (1970), S. 736–748.
- [41] John Frederick Clarke und Malcolm McChesney. *Dynamics of relaxing gases*. In: *London, Butterworths and Co.(Publishers), Ltd., 1976. 587 p. (1976)*.
- [42] https://www.nasa.gov/mission_pages/hinode/solar_022.html. 2007.
- [43] Ilya Prigogine. *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*. In: (1947).
- [44] Martin J. Klein und Paul H. E. Meijer. *Principle of Minimum Entropy Production*. In: *Phys. Rev.* 96 (2 Okt. 1954), S. 250–255. DOI: 10.1103/PhysRev.96.250.
- [45] Ryogo Kubo, Morikazu Toda und Natsuki Hashitsume. *Statistical Physics II*. In: *Statistical Physics II*. Springer Berlin Heidelberg, 1991. Kap. 3. ISBN: 978-3-540-53833-2. DOI: 10.1007/978-3-642-58244-8.
- [46] Lars Onsager. *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I*. In: *Phys. Rev.* 37 (4 Feb. 1931), S. 405–426. DOI: 10.1103/PhysRev.37.405.
- [47] I. Müller und T. Ruggeri. *Extended Thermodynamics*. Springer tracts in natural philosophy. Springer-Verlag, 1993. ISBN: 9780387979229.
- [48] Ingo Mueller und Tommaso Ruggeri. *Rational Extended Thermodynamics*. Springer-Verlag New York, 1998. ISBN: 978-1-4612-7460-5. DOI: 10.1007/978-1-4612-2210-1.
- [49] C. Cattaneo, J.K. de Fériet und Académie des sciences (France). *Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantanée*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Gauthier-Villars, 1958.
- [50] P.J.W. Debye. *Polar Molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [51] H. A. Lorentz. *The Theory of Electrons and Its Applications to the Phenomena of Light and Radiant Heat*. In: Teubner Leipzig, 1916, S. 132–168.
- [52] G.A. Kluitenberg. *On dielectric and magnetic relaxation phenomena and non-equilibrium thermodynamics*. In: *Physica* 68.1 (1973), S. 75–92. ISSN: 0031-8914. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(73\)90131-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(73)90131-6).
- [53] G.A. Kluitenberg. *On dielectric and magnetic relaxation phenomena and vectorial internal degrees of freedom in thermodynamics*. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 87.2 (1977), S. 302–330. ISSN: 0378-4371. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(77\)90019-X](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(77)90019-X).
- [54] L. Restuccia und G.A. Kluitenberg. *On generalizations of the Debye equation for dielectric relaxation*. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 154.1 (1988), S. 157–182. ISSN: 0378-4371. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371\(88\)90186-0](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4371(88)90186-0).
- [55] Patrick Wieth und Wolfgang Ellermeier. *Linear Irreversible Phenomenological Thermodynamics of Polarization Processes in Rigid Unmagnetic Insulators*. In: *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 42.4 (2017), S. 305–326.
- [56] F. Conforto u. a. *On the Riemann problem for a system of balance laws modelling a reactive gas mixture*. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 373 (2007), S. 67–87. ISSN: 0378-4371. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2006.04.107>.

-
- [57] Arkadi Berezhovski, Jüri Engelbrecht und Gérard A. Maugin. *Generalized thermomechanics with dual internal variables*. In: *Archive of Applied Mechanics* 81.2 (2011), S. 229–240. ISSN: 1432-0681. DOI: 10.1007/s00419-010-0412-0.
- [58] Csaba Asszonyi, Tamás Fülöp und Peter Ván. *Distinguished rheological models for solids in the framework of a thermodynamical internal variable theory*. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 27.6 (2015), S. 971–986. ISSN: 1432-0959. DOI: 10.1007/s00161-014-0392-3.
- [59] J.D. Murray. *Mathematical Biology: I. An Introduction*. In: *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer New York, 2011, S. 322. ISBN: 9780387952239.
- [60] Peter Ván. *Weakly nonlocal irreversible thermodynamics—the Guyer–Krumhansl and the Cahn–Hilliard equations*. In: *Physics Letters A* 290.1–2 (2001), S. 88–92. ISSN: 0375-9601. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601\(01\)00657-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00657-0).
- [61] Peter Ván. *Thermodynamic hierarchies of evolution equations*. In: *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* 66.1 (2014), S. 389–395. ISSN: 1736-7530. DOI: <http://dx.doi.org/10.3176/proc.2015.3S.09>.
- [62] D.R. Bland. *Wave Theory and Applications*. In: *Oxford applied mathematics and computing science series*. Clarendon Press, 1988, S. 163–180. ISBN: 9780198596547.
- [63] Wolfram Research, Inc. *Mathematica, Version 11, Champaign, IL*. Version 11.0. 2016.
- [64] <https://github.com/patrickwieth/dielectric-polarization-processes>. 2016.
- [65] KL Ngai und AF Yee. *Some connections between viscoelastic properties of PVC and plasticized PVC and molecular kinetics*. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 29.12 (1991), S. 1493–1501.
- [66] C Gainaru u. a. *Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal the origin of the Debye process in monohydroxy alcohols*. In: *Physical review letters* 105.25 (2010), S. 258303.
- [67] Harald Walderhaug u. a. *Associative thickeners: NMR self-diffusion and rheology studies of aqueous solutions of hydrophobically modified poly (oxyethylene) polymers*. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97.31 (1993), S. 8336–8342.
- [68] K Schmidt-Rohr und HW Spiess. *Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR*. In: *Physical Review Letters* 66.23 (1991), S. 3020.
- [69] C Hansen u. a. *Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl*. In: *The Journal of chemical physics* 107.4 (1997), S. 1086–1093.
- [70] Rep Kubo. *The fluctuation-dissipation theorem*. In: *Reports on progress in physics* 29.1 (1966), S. 255.
- [71] S Schildmann u. a. *Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol*. In: *The Journal of chemical physics* 135.17 (2011), S. 174511.
- [72] G Fytas und Th Dorfmueller. *Depolarized light scattering studies of liquids: 1, 5-and 2, 4-pentanediol*. In: *The Journal of Chemical Physics* 75.11 (1981), S. 5232–5238.
- [73] T El Goresy und R Böhmer. *Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: A dielectric study*. In: *The Journal of chemical physics* 128.15 (2008), S. 154520.
- [74] M Preuß u. a. *Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide*. In: *The Journal of Chemical Physics* 137.14 (2012), S. 144502.
- [75] T Büning u. a. *Connecting structurally and dynamically detected signatures of supramolecular Debye liquids*. In: *The Journal of chemical physics* 147.23 (2017), S. 234501.

-
- [76] WAP Luck. *The importance of cooperativity for the properties of liquid water*. In: *Journal of molecular structure* 448.2-3 (1998), S. 131–142.
- [77] Jeffrey I Steinfeld, Joseph Salvatore Francisco und William L Hase. *Chemical kinetics and dynamics*. Bd. 3. Prentice Hall Englewood Cliffs (New Jersey), 1989.
- [78] Michael J Pilling, Paul W Seakins u. a. *Reaction kinetics*. Oxford University Press, 1996.
- [79] <https://github.com/patrickwieth/maxwell-polarization-reactions>. 2018.
- [80] Alan Mathison Turing. *The chemical basis of morphogenesis*. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 237.641 (1952), S. 37–72.
- [81] Max Wardetzky u. a. *Discrete Laplace operators: no free lunch*. In: *Symposium on Geometry processing*. Aire-la-Ville, Switzerland. 2007, S. 33–37.
- [82] https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/Radial_Distribution_Functions. 2007.
- [83] S.R. de Groot und P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. In: Dover Books on Physics. Dover Publications, 1984. Kap. 2,14. ISBN: 9780486647418.
- [84] S.R. Groot. *The Maxwell Equations: Non-relativistic and relativistic derivations from electron theory*. Studies in statistical mechanics. North-Holland Pub. Co., 1969.
- [85] Gary P Morriss und Denis J Evans. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. ANU Press, 2013.
- [86] W. (Lord Kelvin) Thomson. *The kinetic theory of the dissipation of energy*. In: *Nature* IX (1874), S. 441–444.
- [87] W Pauli. *Die Verletzung von Spiegelungs-Symmetrien in den Gesetzen der Atomphysik*. In: *Experientia* 14.1 (1958), S. 1–5.
- [88] G Grawert, G Lüders und H Rollnik. *The TCP theorem and its applications*. In: *Fortschritte der Physik* 7.6 (1959), S. 291–328.
- [89] <http://bach.ai/machine-dreams/>, <https://www.youtube.com/watch?v=K5nJ5l6dl2s>. 2016.
- [90] I. Prigogine. *Ilya Prigogine Vom Sein zum Werden (From being to becoming, dt. - Aus d. Engl. v. Friedrich Giese.) Zeit u. Komplexität in d. Naturwiss.* 1980.
- [91] William K Wootters und Wojciech H Zurek. *A single quantum cannot be cloned*. In: *Nature* 299.5886 (1982), S. 802–803.
- [92] Arun Kumar Pati und Samuel L Braunstein. *Impossibility of deleting an unknown quantum state*. In: *arXiv preprint quant-ph/9911090* (1999).
- [93] Michael J.W. Hall. *Imprecise measurements and non-locality in quantum mechanics*. In: *Physics Letters A* 125.2 (1987), S. 89–91. ISSN: 0375-9601. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90127-7).
- [94] S. W. Hawking. *Particle creation by black holes*. In: *Communications in Mathematical Physics* 43.3 (Aug. 1975), S. 199–220. ISSN: 1432-0916. DOI: [10.1007/BF02345020](https://doi.org/10.1007/BF02345020).
- [95] Stephen W. Hawking, Malcolm J. Perry und Andrew Strominger. *Soft Hair on Black Holes*. In: (2016). DOI: [10.1103/PhysRevLett.116.231301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.231301). eprint: [arXiv:1601.00921](https://arxiv.org/abs/1601.00921).
- [96] Remo Ruffini und Silvano Bonazzola. *Systems of self-gravitating particles in general relativity and the concept of an equation of state*. In: *Physical Review* 187.5 (1969), S. 1767.
- [97] John Von Neumann. *Mathematical foundations of quantum mechanics*. 2. Princeton university press, 1955.
- [98] Hugh Everett III. *"Relative state" formulation of quantum mechanics*. In: *Reviews of modern physics* 29.3 (1957), S. 454.

-
- [99] H Dieter Zeh. *On the interpretation of measurement in quantum theory*. In: *Foundations of Physics* 1.1 (1970), S. 69–76.
- [100] Louis De Broglie. *La mécanique ondulatoire et la structure atomique de la matière et du rayonnement*. In: *J. Phys. Radium* 8.5 (1927), S. 225–241.
- [101] David Bohm. *A suggested interpretation of the quantum theory in terms of “hidden” variables. I*. In: *Physical Review* 85.2 (1952), S. 166.
- [102] Andrew Whitaker. *Einstein, Bohr and the quantum dilemma: From quantum theory to quantum information*. Cambridge University Press, 2006.
- [103] Stuart J Freedman und John F Clauser. *Experimental test of local hidden-variable theories*. In: *Physical Review Letters* 28.14 (1972), S. 938.
- [104] John S Bell. *On the einstein podolsky rosen paradox*. In: (1964).
- [105] A. J. Leggett. *Nonlocal Hidden-Variable Theories and Quantum Mechanics: An Incompatibility Theorem*. In: *Foundations of Physics* 33.10 (Okt. 2003), S. 1469–1493. ISSN: 1572-9516. DOI: 10.1023/A:1026096313729.
- [106] Simon Gröblacher u. a. *An experimental test of non-local realism*. In: *Nature* 446.7138 (2007), S. 871.
- [107] L. Szilard. *über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen*. In: *Zeitschrift für Physik* 53.11 (Nov. 1929), S. 840–856. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01341281.
- [108] Rolf Landauer. *Irreversibility and heat generation in the computing process*. In: *IBM journal of research and development* 5.3 (1961), S. 183–191.

A Appendix

A.1 Abkürzungsverzeichnis

Anmerkungen: Manche Symbole sind mehrfach belegt, dies ist bewusst geschehen, da gängige Bezeichnungen beibehalten werden sollte, was den Wiedererkennungswert einer Gleichung deutlich erhöht. Dies wurde nur gemacht, wenn die doppelt verwendeten Symbole in Gleichungen vorkommen, die keinen direkten Bezug zueinander haben. Bei einer doppelten Belegung wird in Klammern angegeben, wo die Ausnahme gilt, ansonsten ist immer die Definition ohne Angabe in Klammern gültig. Sehr viele Variablen bezeichnen physikalische Größen, die sich auf eine Volumeneinheit beziehen, werden aber als spezifische Größen bezeichnet, das heißt sie beziehen sich auf die Masse. Da wir hier immer inkompressible Fluide behandeln, außer bei dem Beispielmmodell der Gasdynamik, sind spezifische Größen und auf Volumeneinheiten bezogene Größen äquivalent.

MD-Simulation Molekulardynamiksimulation

NMR Nucleic Magnetic Resonance - Kernspinresonanz

\vec{F} vektorielle Kraft auf ein Teilchen

m Masse eines Teilchens oder eines Volumenelements

\vec{a} Beschleunigung eines Teilchens

q Ladung eines Teilchens, in Abschnitt 2

\vec{E} elektrisches Feld

\vec{B} magnetische Flussdichte

\vec{v} Geschwindigkeit eines Teilchens

\vec{g} Gravitationsfeld

G Gravitationskonstante

\vec{r} vektorieller Abstand zwischen Teilchen

r Betrag des Abstands zwischen Teilchen

π Kreiszahl

ϵ_0 dielektrische Permittivität des Vakuums

S Wirkung, in Abschnitt 2.2.2

\mathcal{L} Lagrangefunktion

t ein Zeitpunkt

\vec{x} eine vektorielle Ortskoordinate

V ein Potential

$\partial/\partial x$ partielle Ableitung nach x

d/dx totale Ableitung nach x
 ∇ Nabla-Ableitungsoperator
 C_n Konstanten C_n des Lennard-Jones-Potentials
 k_b Konstante k_b der Atombindungskräfte
 k_θ Konstante k_θ der Atombindungswinkelkräfte
 C_n Konstanten C_n des Ryckaert-Belleman-Potentials
 T Temperatur des thermodynamischen Ensembles
 U Innere Energie des thermodynamischen Ensembles
 S Entropie des thermodynamischen Ensembles
 N Teilchenzahl des thermodynamischen Ensembles
 V Volumen des thermodynamischen Ensembles
 λ Skalierungsfaktor des Berendsen-Thermostats
 Δt Zeitdifferenz
 τ Relaxationszeit
 p_ξ Kopplungsstärke des Nosé-Hoover-Thermostats
 Q Kapazität des Nosé-Hoover-Thermostats
 k_B Boltzmann-Konstante
 ρ Phasenraumdichte
 q kanonische Ortskoordinate, in Abschnitt 2.2.2
 p kanonische Impulskoordinate, in Abschnitt 2.2.2
 H Hamilton-Operator
 Γ Gesamtheit der Phasenraumkoordinaten
 L Liouville-Operator, in Abschnitt 2.2.2
 e Eulersche Zahl
 $\frac{D}{Dt}$ Substantielle Ableitung
 ρ Massendichte
 \vec{f} Volumenkraftvektor
 $\underline{\sigma}$ Cauchy-Spannungstensor
 u spezifische innere Energie
 \vec{q} Wärmestrom
 s spezifische Entropiedichte
 μ chemisches Potential

\vec{J} Massendiffusionsstrom

Ω Anzahl der Mikrozustände, die einen Makrozustand realisieren

p Druck eines thermodynamischen Ensembles

δ Pfaffsches Differential

Δ Laplace-Operator

ξ Eine Ortskoordinate, in Abbildung 3.2)

$\vec{\eta}$ Energieflussvektor

λ Wärmeleitfähigkeit

q Nichtgleichgewichtsvariable, in Abschnitt 3.2.2.1

D_q Diffusionskoeffizient der Nichtgleichgewichtsvariable, in Abschnitt 3.2.2.1

ϕ Geschwindigkeitspotential

c_f gefrorene Schallgeschwindigkeit

c_e Gleichgewichtsschallgeschwindigkeit

CIT Klassische Irreversible Thermodynamik

EIT Erweiterte Irreversible Thermodynamik

\vec{i} elektrische Stromdichte

R elektrischer Widerstand

D Diffusionskoeffizient der Massendiffusion

c Stoffkonzentration

ϕ elektrisches Potential, in Abschnitt 3.3

r_k spezifische Massenänderung einer Spezies durch Reaktionen

M_k Molmasse eines Stoffs

ν_k stöchiometrischer Koeffizient einer Reaktion

ξ Fortschrittsgrad einer Reaktion

a de Donder Affinität

J thermodynamischer Fluss

F thermodynamische Kraft

L thermodynamische Kopplungskonstante (Onsagersche Transportkoeffizienten)

w mechanische Arbeit

\vec{p} spezifische Polarisierung

σ spezifische Entropieproduktion

J_s Entropiestromdichte

α_0 Temperaturleitfähigkeit, in Abschnitt 3.3
 $\epsilon_{r,k}$ relative dielektrische Permittivität eines Stoffs k
 κ Kreuzkopplungskonstanten für Polarisationsprozesse
 ω Kreisfrequenz
LTGH lokale thermodynamische Gleichgewichtshypothese
 i imaginäre Einheit
 \vec{D} elektrische Flussdichte
 \vec{H} magnetische Feldstärke
 μ_0 magnetische Feldkonstante
 c_0 Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
 T_1, T_2 Relaxationszeiten, ab Gl. 3.138
 a_0, a_1, a_2 Schallgeschwindigkeiten, ab Gl. 3.138
TKG Telegraphen-Klein-Gordon-Gleichung
LFA Niedrigfrequenznäherung
IFA Mittelfrequenznäherung
HFA Hochfrequenznäherung
 $\pi_{1,2}$ entdimensionierte Polarisierung
 χ dielektrische Antwortfunktion (Suszeptibilität)
KWW Kohlrausch-Williams-Watts Funktion
FDT Fluktuations-Dissipations-Theorem
 β Exponent für die gestreckt exponentielle Funktion (KWW)
DSC Differenzkalorimetrie
 eV Elektronenvolt
 n_k Konzentration der Spezies k
 A_1 ein Monoalkoholmolekül
 A_2 ein Verbund aus zwei Monoalkoholmolekülen
 A_3 ein Verbund aus drei Monoalkoholmolekülen
 $k_{a,b}$ Reaktionskoeffizient für die Reaktion von Stoff mit Index a in b
 α Polarisierbarkeit eines Stoffs
 a Feldabhängigkeit der Reaktionen
 \vec{M} Drehmoment
 \vec{L} Drehimpuls

$\vec{\omega}$ Rotationsgeschwindigkeitsvektor

R_ω Drehmatrix

DRP-System Dipol-Reaktions-Polarisations-System

a beliebige physikalische Observable im kontinuumsmechanischen Sinn, Abschnitt 5.2.1

A beliebige physikalische Observable im mikroskopischen Sinn, Abschnitt 5.2.1

g Paarverteilungsfunktion, Abschnitt 5.2.1

\vec{R} Position eines Teilchens, Abschnitt 5.2.1

A.2 Danksagung

Man kann gar nicht dankbar genug sein, manchmal muss man es leider auch aussprechen. Zum Glück wird es hier nur aufgeschrieben, was es so schön unpersönlich macht. Um es dann so unpersönlich wie möglich zu machen, wird hier an erster Stelle dem deutschen Steuerzahler gedankt. Er hat mir fünf Jahre bedingungsloses Grundeinkommen gegönnt und damit diese Arbeit ermöglicht. Da wir jetzt schon bei abstrakten Danksagungen sind, soll an dieser Stelle auch besonders dem Urknall gedankt werden, ohne den diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre. Kausal auch wichtig und zeitlich weit entfernt wäre dann meine Geburt und die Zeit danach, in der sich meine Eltern wahrscheinlich sehr viel Mühe gegeben haben. Ich kann mich nicht an diese Zeit erinnern, aber ich glaube, dass Warren Buffett Recht hat, wenn er sagt, dass uneingeschränkte Liebe das Wertvollste ist, was Eltern ihren Kindern geben können. Ich glaube, dass ich diese erhalten habe und bin dafür sehr dankbar. Wahrscheinlich muss man auch erst selbst Kinder haben, um zu merken, wie viel Mühe sich die eigenen Eltern gegeben haben oder zumindest wie bei meinem Sohn, die Mutter. Ich möchte meiner Frau daher ganz besonders dafür danken, wie wundervoll sie sich um unseren Sohn kümmert und mein Leben bereichert, so dass die Zeit in der ich diese Arbeit geschrieben habe, wie im Flug vergangen ist. Es gibt natürlich auch unmittelbaren Dank, der wirklich konkret mit dieser Arbeit zu tun hat und nicht nach dem Prinzip "Danke Meteor, dass du die Dinosaurier ausgelöscht hast, so dass ich heute nicht von diesen gefressen werde" ist. An erster Stelle ist da natürlich Prof. Ellermeier zu danken, der sich nicht nur viel Mühe gegeben hat, sondern auch mit der Ansicht, dass man bei einer Promotion vor allem etwas Nützliches lernen und nicht stumpfe Fleißarbeit für einen akademischen Grad runterprügeln sollte, Eindruck bei mir hinterlassen hat. Seiner Bereitschaft sich in neue Themen einzuarbeiten, um auch unerwartete Pfade einzuschlagen, gebührt mein Dank. Auch Prof. Vogel möchte ich danken, da er mich weiter unterstützt hat, obwohl ich mich gegen eine Promotion bei ihm entschieden hatte. Auch seiner Arbeitsgruppe möchte ich danken, da viele Gespräche mir oft weitergeholfen haben und sie ein sympathischer Ersatz für die fehlenden Kollegen in der AG Ellermeier sind. Außerdem möchte ich noch Prof. Drossel danken, da sie relativ kurzfristig als 2. Gutachterin bereitstand und insbesondere das 5. Kapitel begutachten konnte und wollte.

A.3 Lebenslauf

Patrick Wieth

- | | |
|------------|--|
| 21.11.1987 | Geboren in Bad Nauheim |
| 11.06.2007 | Abitur Augustinerschule Friedberg |
| 2008-2011 | Bachelorstudium, TU Darmstadt |
| 02.02.2011 | Bachelorabschluss, Titel der Arbeit "Bestimmung des Ursprungs des Debye-Prozesses von 1-Butanol mit Molekulardynamiksimulationen" |
| 2011-2013 | Masterstudium, TU Darmstadt |
| 29.05.2013 | Masterabschluss, Titel der Arbeit "Bestimmung des Ursprungs des Debye-Prozesses von einwertigen Alkoholen anhand von Molekulardynamiksimulationen" |
| 2013-2018 | Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt |

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 7. Januar 2019

(Patrick Wieth)